UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER N° 225

FACULTÉ DE PHARMACIE

Sur la Volatilité de l'acide borique

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier
Le 29 Juin 1934

PAR

Mlle GONTARD
Pharmacien

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

JURY { MM. FONZES-DIACON, professeur, président.
TARBOURIECH, professeur
JAULMES, chargé d'agrégation. } *Assesseurs.*

VAISON-LA-ROMAINE
IMPRIMERIE MACABET

1934

SUR LA VOLATILITÉ
DE
L'ACIDE BORIQUE

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER N° 225

FACULTÉ DE PHARMACIE

Sur la Volatilité de l'acide borique

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier
Le Juin 1934

PAR

Mlle GONTARD
Pharmacien

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

JURY { MM. FONZES-DIACON, professeur, président.
TARBOURIECH, professeur } *Assesseurs.*
JAULMES. chargé d'agrégation. }

VAISON-LA-ROMAINE
IMPRIMERIE MACABET

1934

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

FONZES-DIACON (✻, I. P, ✪, O ✠) ..... *Doyen.*
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✪) ..... *Assesseur.*
LEBLAYE, (A, ✪) ..... *Secrétaire.*

PROFESSEURS

MM.

FONZES-DIACON (✻. I. P. ✪, O. ✠)..... *Chimie minérale.*
A. ASTRUC (O. ✻, I. P. ✪) ..... *Pharmacie galénique et industrielle.*
P. HOLLANDE (I. P. ✪)..... *Zoologie et microbiologie.*
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✪) ..... *Chimie organique.*
A. JUILLET (I. P. ✪) ..... *Botanique et matière médicale.*
A. FAUCON (O, ✻, I. P. ✪, ✠, C. ✠, G. O ✠) ..... *Pharmacie chimique.*
E. CANALS (I. P. ✪) ..... *Physique.*
M. MOUSSERON ..... *Chimie analytique et toxicologie.*

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✻, I. P. ✪, ✠)

PROFESSEUR HONORAIRE

M.

F. JADIN (O. ✻, I. P. ✪), Doyen hon. de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉS DE COURS

MM.

FONZES-DIACON (✻, I. P. ✪, O, ✠) ..... *Toxicologie.*
A. ASTRUC (O. ✻, I. P. ✪) ..... *Hydrologie.*
P. HOLLANDE (I. P. ✪) ..... *Zoologie.*
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✪) ..... *Chimie biologique*
A. JUILLET (I, P. ✪) ..... *Botanique.*
A. FAUCON (O. ✻, I. P. ✪, ✠, C, ✠, G. O. ✠) ..... *Fonctions en chimie organique.*
MOYE, Doyen honoraire Faculté de Droit, (✻, I. P. ✪) ..... *Législation pharmaceutique.*

AGRÉGÉ

M. P. JAULMES, chargé d'Agrégation

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRE (I. P. ✪) ..... *Chimie et Pharmacie.*
DAUBIAN DELISLE, (✻, I. P. ✪) ..... *Physique.*
SUSPLUGAS ..... *Histoire naturelle.*

NOTA. — *La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INTRODUCTION

C'est en 1702 que HOMBERG découvrit l'acide borique en distillant un mélange de borax et de sulfate de fer déshydraté. Il obtint ainsi un distillat composé d'eau et d'acide borique. De toutes les propriétés de ce corps c'est donc sa volatilité qui a été connue la première. Ce caractère est des plus remarquables puisque dès 1776 HŒFER et MASCAGNY signalèrent la présence de cet acide dans les vapeurs qui s'échappent du sol volcanique de Larderello en Toscane. Les suffioni sont des jets de vapeur d'eau d'une température de 90° à 150° qui renferment des traces d'acide borique en même temps que divers gaz en petite quantité, ainsi que du chlorure et du fluorure d'ammonium. L'utilisation industrielle de ces vapeurs pour l'extraction de l'acide borique d'une part et le fait très singulier de voir une substance minérale solide être entraînée par la vapeur d'eau, même à une température inférieure à 100° ont attiré l'attention de quelques savants italiens et allemands. Malgré les travaux consciencieusement faits par ces auteurs, on doit reconnaître, comme nous le montrerons avec netteté un peu plus loin, que l'on ne sait encore rien de précis sur la grandeur et sur la nature de cette volatilité. Il suffit, d'ailleurs, pour s'en convaincre de lire l'exposé des propriétés physiques de l'acide

borique que l'on trouve dans le beau Traité de Chimie minérale de M. PASCAL .

Depuis l'époque où la rédaction de ce traité a été entreprise, un très important et très complet mémoire sur cette question a paru sous la signature de MM. BANCHI G. et GIANNOTTI M. dans les Annali di Chimica Applicata où l'on trouve une bibliographie bien faite et un compte-rendu d'expériences effectuées dans des conditions très différentes. La lecture de ces travaux et des travaux antérieurs provoque chez le lecteur beaucoup d'étonnement car on constate que les mesures de la volatilité effectuées par différents expérimentateurs sur un phénomène de vaporisation qui paraît simple au premier abord, ont donné des résultats extrêmement divergents, et par conséquent les interprétations de ces phénomènes qui ont été fournies par ces savants sont également très diverses, l'on peut même dire que certaines inconséquences graves peuvent être relevées dans ces exposés et plus particulièrement dans le dernier. A notre sens ces travaux tant expérimentaux que théoriques ont beaucoup plus obscurci cette question très simple qu'ils ne l'ont éclairée.

A notre avis toutes ces divergences sont dues aux méthodes employées par nos prédécesseurs pour la mesure de la volatilité de l'acide borique. Dans ce but nous avons utilisé les méthodes qui ont été récemment mises au point par M. JAULMES (37), pour la mesure de la volatilité des substances en solutions diluées et concentrées, et qu'il a décrites dans sa thèse de doctorat ès-siences. Cet auteur a lui-même mesuré la volatilité de corps plus volatils que l'eau, de corps moins volatils que l'eau, enfin de corps faiblement entrainables avec la vapeur d'eau dans la distillation de leurs solutions aqueuses. Les méthodes de cet auteur ont été spécialement mises au point pour l'étude de ces dernières substances, problème particulièrement délicat parce que la moindre condensation partielle de la vapeur ou une faible surchauffe des parois de l'appareil de distillation produit un changement considérable dans la composition de la vapeur. L'acide borique étant peu volatil est précisément

un corps dont la volatilité est difficile à mesurer ; vaincre ces difficultés, tel est le but que nous nous sommes proposés dans ce travail.

LE DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

Avant de commencer l'étude de la volatilité de l'acide borique nous avons jugé nécessaire de vérifier les méthodes de dosage de cet acide, de noter leur exactitude et de déterminer exactement les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir de bons résultats.

Les différentes méthodes utilisées pour le dosage de l'acide borique sont des méthodes gravimétriques, colorimétriques, volumétriques, on a aussi utilisé une méthode spectroscopique.

Exposé des méthodes de dosage

1. *Méthodes gravimétriques.*

Ditte (1), en 1875, dose l'acide borique à l'état de *borate de calcium* $Ca^3 (BO^3)^2$, sel insoluble dans l'eau dont les cristaux sont lavés puis pesés.

Gooch (2) en 1887 a utilisé la volatilité des éthers de l'acide borique pour l'extraction quantitative de cet acide libéré du complexe boracifère par l'acide sulfurique. Le borate de méthyle obtenu est saponifié, l'acide borique libéré est combiné avec de l'oxyde de calcium sous forme de borate de calcium.

Moissan (3) en 1893, augmente encore la sensibilité de cette méthode. Il ajoute un poids connu de la solution borique à doser dans un creuset de platine dans lequel du nitrate de calcium a

été calciné et décomposé en chaux CaO et vapeurs nitreuses. Le mélange calciné au chalumeau traduit par une augmentation de poids la quantité d'acide borique mis en expérience.

ASHMAN (4), en 1916, dose gravimétriquement l'acide borique à l'état de *phosphate de bore* dont la formule est BPO^3.

2. *Méthodes colorimétriques.*

SCHLUMBERGER (5), en 1866, signale que l'acide borique donne avec la *curcumine* une coloration orangée persistante devenant pourpre par addition d'un acide fort et bleu fugace puis grise par addition d'un alcali.

HEDEBRAND (6), en 1902, évapore à siccité la solution borique alcalinisée. Ces cendres sont reprises par une solution hydro-alcoolique légèrement acidifiée et enfin traitées par la curcumine. Une échelle colorée est utilisée.

CRIBB et ARNAUD (7), en 1906, donnent une méthode approximative de dosage à l'aide du papier de curcuma.

BERTRAND et AGULHON (8), en 1910, FOSTER (9), en 1929, utilisent la même réaction.

ROBIN (10) décrit une méthode très sensible basée sur l'emploi de la *teinture de fleurs de mimosa* qui donne une teinte rose avec l'acide borique humecté avec un peu d'ammoniaque.

3. *Méthodes volumétriques.*

SMITH (11), en 1883, expose une méthode manganimétrique de dosage de l'acide borique à l'état de sel de manganèse.

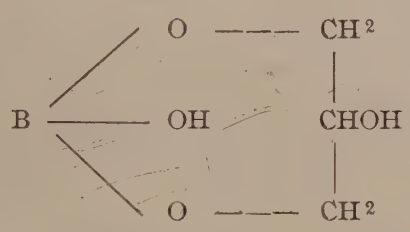
Mais la méthode de dosage de l'acide borique la plus communément employée est *la méthode acidimétrique*. Si dans une solution d'acide borique additionnée de phénolphtaléine, on verse lentement une solution de soude, il apparait une faible coloration rose qui augmente peu à peu d'intensité ; cette coloration apparait bien avant que tout l'acide borique soit combiné à l'état de métaborate de sodium BO^2 Na, car ce dernier sel, combinaison d'un acide très faible avec une base forte, est hydrolysé.

$$Bo^{2-} + 2H^2O \rightleftarrows Bo^3H^3 + HO^-$$

Cette hydrolyse est fortement diminuée par l'addition d'un polyalcool tel que la glycérine ou la mannite et on constate que dans ces conditions la coloration rose de la phénolphtaleine n'apparait que lorsqu'une molécule de soude est combinée à une molécule d'acide borique, et cela à condition que l'on ajoute une quantité suffisante de polyalcool.

KLEIN (12), fut le premier, en 1878, à signaler ce fait. A une solution aqueuse d'acide borique suffisamment diluée pour ne plus rougir le papier bleu de tournesol, il ajouta une solution de mannite et observa que la réaction du milieu devenait suffisamment acide pour donner au papier bleu la teinte pelure d'oignon. La glycérine et les autres alcools polyatomiques donnèrent la même réaction sauf la quercite.

D'après JORGENSEN (13) cette action est dûe à la formation de monoacides complexes relativement forts, par exemple l'acide glycéro borique qui aurait pour formule :



Des polyalcools autres que la glycérine et la mannite peuvent être utilisés : la sorbite, la dulcite, l'érythrite, le fructose, le lévulose, le dextrose, les galactoses α et β, le sucre interverti, etc.

DUNSTAN (14), en 1882, publie un procédé de dosage de l'acide borique, à l'aide d'une solution alcaline en présence de glycérine, le réactif indicateur étant la phénolphtaleine. Cette méthode a été depuis modifiée par de nombreux chercheurs.

THOMSON (15), en 1893, détermine au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique, l'alcali et l'acide des borates alcalins, à l'aide de l'oranger III d'une part, de la glycérine et de la

phénolphtaléine d'autre part. Il signale l'erreur apportée par la présence de l'anhydride carbonique et conseille de porter chaque solution à l'ébullition.

Copeaux (16), en 1898, recommande l'emploi d'une solution de soude titrée par rapport à l'acide borique. Pour cela il prend un poids déterminé d'hydrate borique purifié par cristallisation et séché dans le vide en présence d'acide sulfurique. Il le dissout dans l'eau et ajoute une certaine quantité de glycérine ; il sature cet acide par la soude en présence de phénolphtaleine et en déduit la valeur de $1cm^3$ de soude exprimée en bore ou en acide borique. La glycérine employée au dosage est diluée avec la moitié de son volume d'alcool à 95°, l'auteur précise d'employer un volume de ce mélange supérieur au tiers du volume total qu'occupe le liquide à la fin de l'opération.

Mellon et Morris (19) ont fait en 1924 l'étude électrométrique du dosage de l'acide borique en présence des différents sucres et polyalcools. Ils ont remarqué qu'un déplacement dans le sens des PH inférieurs de la courbe des PH en fonction du volume de soude, correspond à la formation d'un acide complexe plus fortement dissocié que l'acide borique. C'est la mannite qui leur a donné le type de courbe paraissant nécessaire pour un dosage volumétrique exact.

Quelques auteurs ont proposé de doser l'acide borique en solution sans employer de polyacool en utilisant un indicateur coloré convenable virant seulement lorsque le premier hydrogène acide de l'acide borique est complètement salifié.

Guyard (17), en 1883, préconise l'emploi de l'hématoxyline, car, dit-il, « la distinction entre acide fort et acide faible disparait vis à vis de cet indicateur, l'acide borique fait virer la teinte avec autant d'intensité que l'acide sulfurique ». L'hématoxyline oxydée ou hématéine prend avec les acides une teinte jaune clair qui vire au pourpre avec les alcalis et au violet avec l'ammoniaque.

Engel (18), en 1886, emploie le bleu C4B Poirier. Cet indicateur est bleu en milieu acide et rouge en milieu alcalin.

Il commence à virer après la neutralisation complète de l'acide borique.

4. *Méthode spectroscopique.*

Cette méthode est basée sur la coloration verte donnée à la flamme par le borate de méthyle.

FOHR (20), en 1887, indique les principes de cette méthode. Il agit sur des solutions de concentrations croissantes jusqu'à visibilité des raies dûes aux radiations spectrales 0μ, 630 et 0μ, 525. Cette méthode est très exacte, d'après son auteur, et d'après CARNIELLI (21) qui l'adopte après avoir critiqué les différentes méthodes gravimétriques et volumétriques.

ÉTUDE DU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Les méthodes colorimétriques ne sont pas suffisamment précises et les méthodes pondérales accusent toujours une perte d'anhydride borique, aussi avons-nous adopté l'acidimétrie en présence de glycérine ou de mannite, et nous avons été ainsi amenés à étudier lequel de ces deux alcools devait être employé de préférence et dans quelle proportion, ce que les auteurs ne précisent pas suffisamment. Dans ce but nous avons effectué les essais que nous exposons ci-dessous.

Afin de suivre pas à pas le recul de l'hydrolyse du métaborate sous l'action des polyacools, nous aurions pu mesurer les variations du PH des solutions de métaborate de sodium de divers titres, en fonction de la concentration du polyalcool, ou bien, ce qui eut été plus compliqué, les variations du PH des solutions d'acide borique pendant l'addition de quantités croissantes de soude en présence de doses variables de polyalcool, autrement dit, déterminer les courbes de neutralisation de l'acide borique pour diverses concentrations en polyalcool.

Pour rester plus près de la pratique acidimétrique qui seule nous intéresse ici, nous avons préféré déterminer les variations qui se produisent dans les quantités de

soude à ajouter à une solution donnée d'acide borique, pour obtenir un PH déterminé (8,5 dans le cas de l'emploi de la classique phénolphtaléine) en fonction de la richesse de la solution en polyalcool. Nous avons effectué ces déterminations pour plusieurs concentrations en acide borique, et pour chacun des deux polyalcools les plus généralement employés : la glycérine et la mannite.

Mode opératoire.

Pour chaque essai nous avons dilué convenablement une solution mère à 18 ‰ et nous avons ajouté une quantité de soude de titre correspondant, de façon à faire virer la phénolphtaléine ajoutée ; la teinte rose obtenue, nous avons ajouté une petite quantité de polyalcool, et de la soude titrée en quantité suffisante pour obtenir à nouveau le virage de l'indicateur, ainsi de suite, jusqu'à ce que l'addition de polyalcool ne fasse plus disparaitre ni diminuer la teinte rose de la phénolphtaléine.

Tableaux.

Dans les tableaux ci-dessous nous avons rassemblé toutes les indications relatives à nos expériences. En tête de chaque tableau nous indiquons les quantités des divers réactifs placés dans le bécher d'analyse, et dans la première colonne, les quantités de polyalcool successivement ajoutées au mélange ; la deuxième colonne contient le volume de soude qu'il a fallu employer depuis le début pour obtenir le virage de l'indicateur (PH = 8,5).

Dans la troisième et la quatrième colonne sont notées les quantités pondérales de polyalcool et d'eau qui se trouvent dans le mélange. Avec ces nombres il est facile de calculer la concentration de la glycérine ou de la mannite à chaque moment du dosage. Ces concentrations ont été exprimées en grammes de polyalcool pour 100 gr. d'eau.

Dans la dernière colonne, enfin sont indiqués les rapports exprimés en centièmes des quantités de soude employées après chaque addition de glycérine ou de mannite pour obtenir le

virage de l'indicateur, à la quantité qui sera utilisée lorsqu'on aura atteint le virage définitif indiquant la salification complète de l'acide borique en métaborate de soude ; c'est la *proportion d'acide borique qui serait dosée si on employait seulement la quantité de polyalcool indiquée dans la colonne* 3.

Tableau I

Etude de l'influence de la quantité de glycérine sur le titrage de l'acide borique

1.— 10cm³ de solution + 100cm³ d'eau + 5cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 0 gr.,018 BO^3H^3 0/00

titre final : 0 gr., 012 BO^3H^3 0/00

Glycérine en cc.	NaOH $\frac{N}{100}$	Gr. Glycérine	Gr. H^2O	Concentration en glycérine	Concentration en NaOH 0/0
0	26.3	0	136.3	0	48.5
1	31.5	1.26	141.5	0.89	58.1
1	35.4	2.52	145.4	1.73	65.2
3	44.8	6.30	154.8	4.06	82.5
5	51.6	12.60	161.6	7.79	95.1
10	53.5	25.20	163.5	15.41	98.5
10	54.3	37.80	164.3	23.08	100
10	54.3	50.40	164.3	30.8	100

2. — 10cm³ de solution + 100cm³ d'eau + 5cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 0,18 BO^3H^3 0/00

titre final : 0,13 BO^3H^3 0/00

Glycérine en cc,	NaOH $\frac{N}{100}$	Gr. Glycérine	Gr. H^2O	Concentration en glycérine	Concentration en NaOH 0/0
0	3.6	0	113.6	0	10.6
1	9.9	1.26	119.9	1	28.4
1	14.0	2.52	124.0	2	40.2
3	22.7	6.30	132.7	4.7	65.2
5	31.6	12.60	141.6	8.9	90.0
10	33.6	25.20	143.6	17.5	96.5
10	34.8	37.80	144.8	26	100
10	34.8	50.40	144.8	35	100

3. — 10cm³ de solution + 100cm³ d'eau + 3cm³ de phénolphtaléine.

titre initial : 1,8 BO^3H^3 °/oo
titre final : 1,4 BO^3H^3 °/oo

Glycérine en cc.	NaOH $\frac{N}{10}$	Gr. Glycérine	Gr. H^2o	Concentration en glycérine	NaOH o/o
0	3	0	113.0	0	9.05
1	9.3	1.26	119.3	1	28.0
1	12.4	2.52	122.4	2	37.4
3	21.2	6.30	131.2	4.8	64.0
5	26.0	12.60	136.0	9.2	78.4
10	31.2	25.20	141.2	17.85	94.0
10	32.8	37.80	142.8	26.5	98.8
10	33.2	50.40	143.2	38.2	100
10	33.2	63	143.2	44	100

4. — 100cm³ de solution + 10cm³ d'eau + 3cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 18 °/oo BO^3H^3
titre final : 14 °/oo BO^3H^3

Glycérine en cc.	NaOH N	Gr. Glycérine	Gr. H^2o	Concentration en glycérine	NaOH o/o
0	6.1	0	116.1	0	19.0
1	8.9	1.26	118.9	1	27.8
1	12.2	2 52	122.2	2	38.1
3	16.8	6.30	126.8	4.9	52.5
5	23.4	12.60	133.4	9.3	73.1
10	28.6	25.20	138.6	18.1	89.3
10	30.6	37.80	140.6	26.9	95.6
10	31.5	50.40	141.5	35.6	98.4
10	32.2	63	142.2	44	100
10	32.2	75.60	142.2	53.4	100

5. — 110cm³ de solution + 2cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 40 °/₀₀ BO^3H^3

titre final : 25 °/₀₀ BO^3H^3

Glycérine en cc.	NaOH 2N	Gr. Glycérine	Gr. H^2o	Concentration en glycérine	NaOH o/o
0	6.4	0	116.4	0	18.8
1	7.5	1.26	117.5	1.0	22.0
1	8.4	2 52	118.4	2.1	24.7
3	11.4	6.30	121.4	5.1	33.5
5	17.0	12.60	127.0	9.8	50.0
10	26.3	25.20	136.3	18.4	77.3
10	29.8	37.80	139.8	27.0	87.6
10	32.8	50.40	142.8	35.2	96.4
10	33.4	63.00	143.4	43.9	98.2
10	34.0	75.60	144.0	52.5	100
10	34.0	88.20	144.0	61.2	100

Tableau II

Etude de l'influence de la quantité de mannite sur le titrage de l'acide borique

1. — 10cm³ de solution + 100cm³ d'eau + 5cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 0,018 °/₀₀ BO^3H^3

titre final : 0.012 °/₀₀ BO^3H^3

Mannite en gr.	NaOH $\frac{N}{1000}$	Gr. H^2o	Gr. mannite	Concentration en mannite	NaOH o/o
0	6.4	116.4	0	0	11.5
0.100	12.6	126.6	0.100	0.07	30.4
0.100	27.4	137.4	0.200	0.14	50.3
0.100	33.0	143.0	0.300	0.20	60.5
0.200	37.8	147.8	0.500	0.33	69.3
0.500	49.5	159.5	1	0.63	90.8
0.500	54.5	164.5	1.500	0.91	100
0.500	54.5	164.5	2	1.2	100

2. — 10cm³ de solution + 100 cm³ d'eau + 5 cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 0,18 °/°° BO^3H^3

titre final : 0,13 °/°° BO^3H^3

Mannite en gr.	NaOH $\frac{N}{100}$	Gr. H^2o	Gr. mannite	Concentration en mannite	NaOH o/o
0	6.6	116.6	0	0	15.4
0.100	16.8	126.8	0.100	0.078	39.4
0.100	22.8	132.8	0.200	0.15	53.5
0.100	26.0	136.0	0.300	0.33	61.0
0.200	31.6	141.6	0.500	0.35	74.1
0.500	37.0	147.0	1	0.69	86.8
0.500	41.4	151.4	1.500	0.99	97.1
0.500	42.6	152.6	2	1.31	100
0,500	42.6	152.6	2.500	1.7	100

3. — 10cm³ de solution + 100cm³ d'eau + 3cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 1,8 °/°° BO^3H^3

titre final : 1,4 °/°° BO^3H^3

Mannite en gr.	NaOH $\frac{N}{10}$	Gr. H^2o	Gr. mannite	Concentration en mannite	NaOH o/o
0	2.8	112.8	0	0	8.4
0.100	5.9	115.9	0.100	0.086	17.8
0.100	8.3	118.3	0.200	0.16	25.1
0.100	10.6	120.6	0.300	0.24	32.1
0.200	14.8	124.8	0.500	0.40	44.8
0.500	23.9	133.9	1	0.74	72.3
0.500	29.2	139.2	1.500	1.08	88.4
0.500	31.9	141.9	2	1.40	96.6
0.500	33.1	143.1	2.500	1.74	100
0.500	33.1	143.1	3	2.0	100

4. — 100cm³ de solution + 10cm³ d'eau + 3cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 18 gr. ⁰/₀₀ BO^3H^3
titre final : 14 gr. ⁰/₀₀ BO^3H^3

Mannite en gr,	NaOH N	Gr. H^2o	Gr. mannite	Concentration en mannite	NaOH o/o
0	5.0	115	0	0	19
0.100	5.9	115.9	0.100	0.08	20.4
0.100	6.5	116.5	0.200	0.17	22.4
0.100	7.0	117.0	0.300	0.26	24.1
0.200	7.9	117.9	0.500	.042	27.2
0.500	9.3	119.3	1	0.83	32
0.500	11.2	121.2	1.500	1.23	39.1
0.500	13.2	123.2	2	1.62	46.2
0.500	15.2	125.2	2.500	2	50.6
0.500	16.6	126.6	3	2.3	57.2
0.500	20.0	130.0	3.500	2.6	68.3
0.500	22.3	132.3	4	3	76.8
0.500	24.6	134.6	4.500	3.3	84.8
0.500	26.0	136.0	5	3.6	89.6
0.500	27.0	137.0	5.500	4	93
0.500	28.0	138.0	6	4.3	96.5
0.500	29.0	139.0	6.500	4.6	100
0.500	29.0	139.0	7	5	100

5. — 110cm³ de solution + 3cm³ de phénolphtaléine

titre initial : 40 gr. BO^3H^3 ⁰/₀₀
titre final : 25 gr. BO^3H^3 ⁰/₀₀

Mannite en gr.	NaOH2N	Gr. H^2o	Gr. mannite	Concentration en mannite	NaOH o/o
0	6.4	116.4	0	0	18.8
0.100	6.8	116.8	0.100	0.08	20
0.200	7.3	117.3	0.300	0.25	21.4
0.200	7.6	117.6	0.500	0.42	22.3
0.500	8.7	118.7	1	0.84	25.5
0.500	9.6	119.6	1.500	1.26	28.2
0.500	10.9	120.9	2	1.65	32.0
1	12.8	122.8	3	2.43	37.6
1	14.4	124.4	4	3.22	42.3
1	16.5	126.5	5	3.97	48.5
1	18.4	128.4	6	4.68	54.1
1	20.3	130.3	7	5.38	59.7
1	22.2	132.2	8	6.06	65.3
1	23.4	133.4	9	6.76	68.8
2	26.4	136.4	11	8.09	77.6
2	29.3	139.3	13	9.35	86.1
2	31.3	141.3	15	10.63	92.0
2	32.7	142.7	17	11.97	96.1
2	34	144	19	13.19	100
2	34	144	21	14.58	100

Remarques.

1° Les titres en acide borique inscrits au sommet de chaque tableau sont approximatifs, étant données les petites erreurs qui peuvent être faites dans les dilutions et ce fait que l'acide borique employé pour la solution mère ne correspondait pas exactement à la formule BO^3H^3. Les titres indiqués n'ont donc pas une valeur absolue, mais seulement comparative et uniquement pour chaque tableau.

L'étude comparative des solutions de divers titres a fait l'objet d'une étude spéciale dans laquelle toutes les précautions ont été prises pour que les dilutions soient faites exactement. (*voir plus bas*).

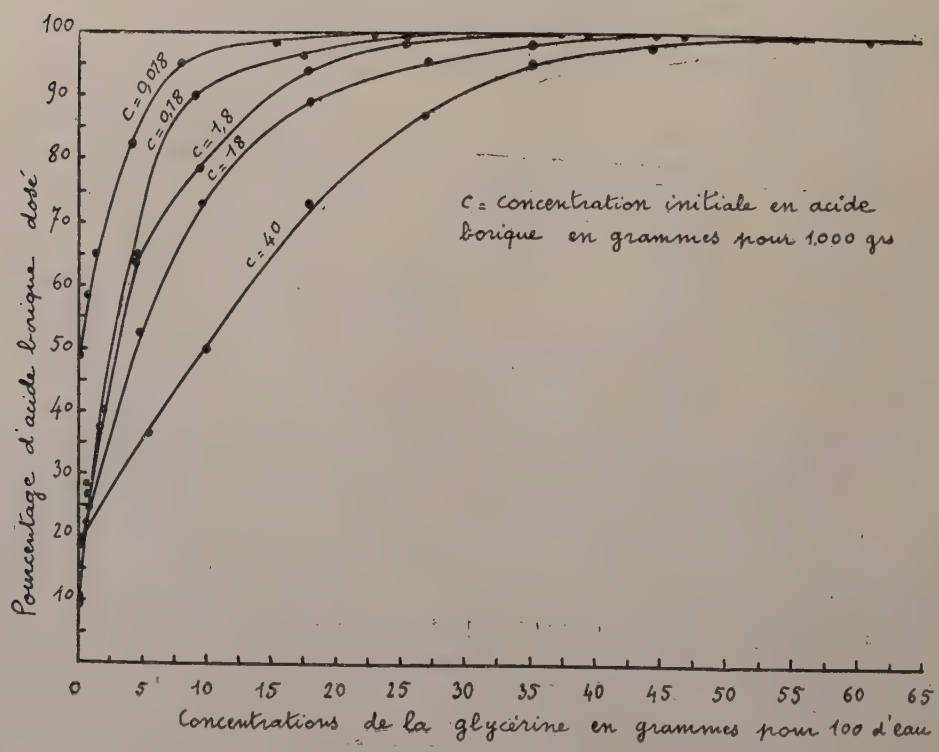
2° Les tableaux relatifs à l'acide à 0 gr., 018 °/°° sont donnés sous toute réserve, car le virage de l'indicateur avec la soude N/1000 est très délicat à saisir.

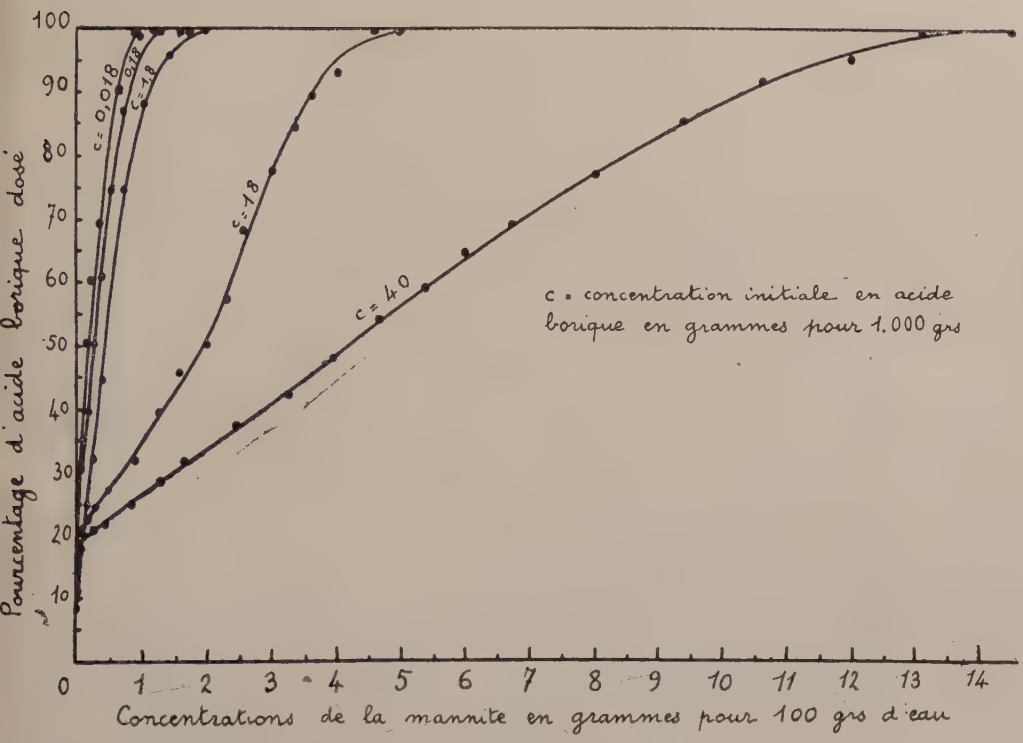
3° La glycérine a toujours été préalablement neutralisée par addition d'eau de baryte.

4° La mannite utilisée était neutre (mannite cristallisée).

Les courbes suivantes permettent de saisir d'un seul coup d'œil les résultats de cette étude.

Courbes :





D'après l'examen de ces tableaux et de ces courbes on peut facilement établir les concentrations minima de polyalcool que doit présenter la solution à la fin du dosage pour que l'hydrolyse du borate de soude soit pratiquement annulée vis à vis de la phénolphtaléine.

TABLEAU III

QUANTITÉS MINIMA DE GLYCÉRINE ET DE MANNITE A EMPLOYER POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

Titre* de l'acide borique (approximatif)	Minimum de glycérine en grammes pour 100 gr. d'eau	Minimum de mannite en grammes pour 100 gr. d'eau
0.012	23	0.9
0.13	26	1.3
1.4	38	1.7
14	44	4.6
25	57	11

* En grammes pour 1000 grammes de solution.

Controle de la méthode de dosage

Nous savons à présent la quantité exacte de polyalcool que nous devons ajouter à la solution d'acide borique à doser pour avoir un virage net et stable de l'indicateur. Mais il nous reste à apprécier l'influence possible de la dilution sur l'exactitude de la méthode volumétrique. Etant donné que nous voulons mesurer avec le maximum d'exactitude le rapport en titre de l'acide borique dans une solution et dans le distillat obtenu à partir de cette solution, il importe de savoir si une solution *n* fois moins concentrée nécessite pour son titrage *n* fois moins de soude, en effet les titres dans le liquide à distiller et dans le distillat sont très différents.

La réalisation de cette condition est beaucoup plus importante pour le but que nous nous proposons que la connaissance exacte de la quantité réelle d'acide borique qui existe dans la solution, cette connaissance pouvant sans gros inconvénient n'être qu'assez approchée, car le coefficient K ne varie que lentement avec le titre de la solution distillée.

De plus nous aurons à choisir par la même occasion parmi les deux alcools glycérine et mannite, celui auquel nous nous adresserons pour avoir des résultats aussi exacts que possible. Dans ce but nous avons entrepris une série d'expériences dans lesquelles nous avons remplacé les mesures de volumes par des mesures pondérales de façon à connaitre avec précision le titre des solutions alcalines et les quantités d'acide borique employées.

Description des expériences.

Nous avons préparé une solution d'acide borique à 2 °/oo. 50 gr. de cette solution ont été pesés très exactement dans un erlenmeyer de 200cm³. Nous avons ajouté 23 gr. de glycérine exactement neutralisée et 3 cm³ de phénolphtaléine à 3 °/oo en solution alcoolique.

Nous avons effectué le dosage avec une liqueur de soude N/10 dont nous avons contrôlé le titre pondéralement ; pour cela

nous avons pesé très exactement 10 gr. d'acide sulfurique N/10 il nous a fallu verser 10 cm³ de la liqueur sodique pour neutraliser cet acide, la solution était donc bien titrée.

Nous avons versé dans la solution d'acide borique 16cm³ de soude N/10. La teneur de la solution en acide borique serait donc de :

$$\frac{6{,}2 \times 16{,}3 \times 1000}{1000 \times 50} = 2 \text{ gr. } 02 \text{ } ^0/^{00}$$

Nous avons recommencé la même expérience en remplaçant la glycérine par 1 gr. de mannite. Comme précédemment nous avons versé 16 cm³ de soude N/10. Nous pouvons dire que pour des solutions où l'acide borique est à une concentration de l'ordre de 2 °/₀₀ le résultat obtenu est le même, que l'on s'adresse à la glycérine ou à la mannite.

Dans l'expérience suivante nous avons dosé l'acide borique dans une solution 10 fois moins concentrée, pour cela nous avons pesé 5 gr. de la solution à 2 °/₀₀ d'acide borique, auxquels nous avons ajouté 45 cm³ d'eau distillée sur la baryte et 3 cm³ de phénolphtaléine ainsi que 20 gr. de glycérine neutralisée.

Nous avons préparé une solution N/100 de soude contrôlée pondéralement par de l'acide sulfurique N/10. 1 gr. d'acide sulfurique N/10 correspondait à 10 cm³ de soude N/100. Le dosage de notre solution d'acide borique nécessite 16 cm³ de soude N/100 en présence de glycérine. La même expérience étant faite en présence de 1 gr. de mannite, nous utilisons 17 cm³ de soude N/100.

Cette différence dans les résultats est importante.

Ensuite nous avons utilisé une solution encore 5 fois moins concentrée, pour cela nous avons pesé 1 gr. de la solution initiale d'acide borique que nous avons porté à 50 cm³. Nous avons préparé de la soude N/500 exactement contrôlée comme précédemment. En présence de 20 gr. de glycérine nous devons verser 22 cm³5 de soude N/500 pour avoir la teinte rose, au lieu des 16 cm³ que l'on devrait employer si la dilution n'avait aucune

influence. En présence de 1 gr. de mannite c'est 19 cm³2 qu'il a fallu employer pour la même dilution, ce qui est un meilleur résultat.

En opérant sur 0 gr. 500 de a solution initiale portée à 50 cm³, et par titrage avec la soude N/1.000, les résultats sont encore plus divergents. et plus diff ciles à trouver par suite de la fugacité du virage de la phénolphtaléine en présence de solutions très diluées. Nous ne pouvons nous contenter de cette façon d'opérer.

Bien que les solutions de soude aient été préparées en prenant les précautions nécessaires pour éviter la présence de carbonates, nous avons effectué une série de dosages avec des solutions titrées de baryte qui sont exemptes de CO^2 si elles sont limpides. Nous avons préparé une sol. de baryte approximativement N/100 mais de titre exactement connu par rapport à l'acide sulfurique N/10. Nous avons pesé 5 gr. de la solution d'acide borique à 2 °/°°, en présence de glycérine et de phénolphtaléine, il nous a fallu verser 17 cm³65 de baryte environ N/100 pour avoir les virage.

En remplaçant la glycérine par 1 gr. de mannite, comme pré cédemment, ce sont 17 cm³65 de baryte qui ont été nécessaires à la neutralisation.

Nous avons fait un nouveau dosage au moyen de la même solution barytique ,sur 5 gr. de solution initiale d'acide borique additionnés de 45 cm³ d'eau redistillée sur $Ba(OH)2$. Les résultats ont été les suivants : en présence de glycérine nous avons versé 16 cm³7 de baryte N/100 et 17 cm³6 en présence de mannite, les résultats sont plus constants si l'on s'adresse à la mannite.

Nous avons enfin dosé au moyen d'une solution titrée de baryte N/1000 ,une quantité de la solution initiale égale à 0 gr. 500 et portée à 50 cm³ avec de l'eau distillée exempte de CO^2. Nous avons ajouté 20 gr. de glycérine neutralisée et 3 cm³ de phénolphtaléine. La quantité de baryte N/1000 versée est de 15 cm³. En présence de mannite cette quantité est de 17 cm³8.

Conclusion.

De ces expériences nous avons conclu que pour des solutions d'acide borique de concentration supérieure à 2 °/°°, on pouvait sans crainte d'erreur, utiliser pour le dosage, une solution titrée de soude et se placer en présence de glycérine. En effet ce polyalcool donne dans ce cas d'aussi bons résultats que la mannite et son prix est minime. Mais pour des solutions plus diluées nous adopterons la liqueur titrée de baryte et la mannite en quantité convenable.

Hydratation de l'oxyde borique

D'après les travaux de Nasini et Ageno (22) et de Banchi et Giannotti (23), l'acide borique n'atteint que lentement un état d'hydratation stable, lorsqu'on le dissout dans l'eau. Ces savants, en effet, ont constaté que la volatilité de l'acide borique augmente lorsque la solution est portée préalablement à la température de l'ébullition pendant plusieurs heures et ils en avaient conclu que cette augmentation de la volatilité était dûe à la transformation progressive de l'acide métaborique en acide orthoborique ou l'inverse. Cette question a été le sujet de quelques-unes de nos recherches et on pourra lire plus bas ce que nous pensons de l'opinion des savants cités ci-dessus. Mais avant d'effectuer ces recherches nous avons voulu voir si il n'était possible de mettre en évidence par le dosage acidimétrique cette hydratation progressive de l'acide borique. Pour que le phénomène, s'il existe, soit plus visible, nous sommes partis de l'anhydride borique, obtenu simplement par calcination de l'acide borique, et nous l'avons dissous dans l'eau ; des dosages d'acide borique faits à des moments différents sur différentes prises d'essais devant nous renseigner sur la teneur de la solution en acide borique ,à ces différents moments, exactement comme on peut suivre par ce même procédé l'hydratation de l'acide métaphosphorique en acide pyrophosphorique et orthophosphorique.

Expériences.

Nous avons calciné une petite quantité d'acide borique dans une capsule de platine, nous avons fait une solution à 2 ‰ de l'oxyde ainsi obtenu.

Nous avons fait un dosage immédiat sur 10 cm³ de cette solution additionnés de 100 cm³ d'eau, 30 cm³ de glycérine et 3 cm³ de phénolphtaléine. Nous avons employés 54 cm³5 de soude N/10.

Nous avons mis en contact 10 cm³ de la même solution, 100 cm³ d'eau et 30 cm³ de glycérine. Nous avons dosé ce mélange une heure après, la quantité de soude N/10 versée fut de 54 cm³5. Après un jour de contact nous avons utilisé le même volume de soude N/10 : 54 cm³5. Après huit jours de contact, cette quantité fut encore la même : 54 cm³5.

La transformation de l'oxyde borique en acide borique au contact de l'eau est donc immédiate, ou du moins la méthode d'analyse employée ne permet pas de mettre en évidence un retard quelconque dans cette transformation. Il est en effet possible que sous l'action de la soude ou de la glycérine cette hydratation soit beaucoup accélérée.

Description du procédé de dosage adopté

Préparation de la solution titrée de baryte.

Nous préparons une solution saturée de baryte pure. Après un contact de quelques jours, cette solution est décantée. La quantité convenable de cette solution est diluée au moment de l'emploi avec de l'eau distillée sur de la baryte et conservée avec soin. Le titre de cette solution est vérifié à l'aide d'acide sulfurique N/10 que l'on pèse au lieu de le mesurer volumétriquement de façon à avoir une mesure exacte même lorsqu'on en prélève une petite quantité dans le cas des solutions alcalines très diluées.

Préparation de la solution de phénolphtaléine.

Le dissolvant employé est de l'alcool à 95°, distillé sur de la potasse après digestion de trois heures sur cette base de façon à

ce qu'il soit privé d'acide acétique et d'éther-sel. On fait une solution à 1 % que l'on dilue au demi avec de l'eau. On neutralise ensuite à l'aide d'une solution alcaline décinormale versée goutte à goutte jusqu'à ce qu'une légère teinte rose apparaisse.

Une certaine quantité de phtaléine ne tarde pas à se séparer de la solution par suite de sa plus faible solubilité dans l'eau alcoolisée que dans l'alcool à 95°.

Nous avons mesuré le titre alcoolique de cette solution et avons trouvé 42°.

Après quelques jours de repos nous avons soumis à l'évaporation une quantité connue de cette solution saturée. D'après le poids du résidu, cette solution contient 3 gr. 60 °/°° de phénolphtaléine.

Neutralisation de la glycérine.

Nous l'effectuons, avant chaque dosage, en présence de phénolphtaléine à l'aide d'une solution alcaline décinormale versée goutte à goutte jusqu'à teinte rose.

Eau.

Si l'on ajoute de l'eau à la solution à doser elle doit être privée d'anhydride carbonique, on emploiera donc seulement de l'eau distillée sur la baryte.

Dosage.

On pèse la solution à titrer dans un erlenmeyer taré, on ajoute la quantité nécessaire de glycérine neutralisée ou de mannite suivant le cas, puis 3 cm³ environ de phénolphtaléine, et l'on verse à la burette la solution titrée de soude ou de baryte jusqu'à obtention d'une légère teinte rose. On devra agir assez rapidement pour éviter l'action de l'anhydride carbonique contenu dans l'air. Nous répétons que la soude et la glycérine ont été employées pour les solutions de titre supérieur à 2 °/°°, tandis que la baryte et la mannite ont été utilisées pour les solutions plus diluées. Les quantités employées ont été au moins égales a celles indiquées au tableau III de la page 25.

EXPOSÉ COMPARATIF DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les deux premiers savants qui ont entrepris l'étude quantitative de la volatilité de l'acide borique sont SCHAFFGOTSH (24 et TCIJEWSKI (25). En 1859, le premier de ces auteurs observa que l'acide orthoborique BO^3H^3 peut perdre une molécule d'eau pour se transformer en acide métaborique BO^2H, lequel peut aussi se volatiliser.

TCIJEWSKI (25), en 1884, fait passer de la vapeur d'eau dans une série de tubes contenant de l'anhydride borique, dont les uns sont chauffés à 110°, les autres à 150°, l'auteur a constaté que que dans le premier cas, de l'acide orthoborique se déposait sous forme de cristaux alors que dans le deuxième cas, il obtenait des cristaux d'acide métaborique. Cet auteur en conclut que la volatilisation de l'anhydride borique est maxima lors de l'évaporation de l'eau d'hydratation, laquelle entraine 10 à 15 % de son poids d'anhydride borique.

Mais c'est SKIRROW (26), en 1901, qui s'attache pour la première fois à la mesure exacte de la composition de la vapeur émise par une solution aqueuse d'acide borique. Il a utilisé l'appareil de

distillation de ZAWIDZKY (27) et il a indiqué la courbe des variations de composition de la vapeur émise à 92°8 par les solutions aqueuses d'acide borique en fonction de la composition de ces solutions. De l'étude de cette courbe et des résultats de la mesure des tensions de vapeur des solutions boriques, il a tiré certaines conclusions sur l'état moléculaire de l'acide borique en solution aqueuse que nous exposerons un peu plus loin.

MOURREU (28), en 1908, a rappelé l'importance que peut avoir la volatilité de l'acide borique au sujet du dosage de cet acide dans les eaux minérales.

Reprenant ,en 1912, l'étude de la volatilité de l'acide borique NASINI et AGENO (22) ont trouvé des résultats différents de ceux de SKIRROW (26). Il est vrai que ces auteurs n'ont pas indiqué leurs méthodes expérimentales, ce qui est évidemment très regrettable, car ces savants ont fait des constatations très curieuses comme on pourra le voir ci-dessous.

En 1925, deux savants allemands ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER (29) se sont crus autorisés à la suite de quelques expériences faites à l'aide d'un appareil qui n'a pas été décrit, de conclure à la non volatilité de l'acide borique en solution aqueuse, à une température inférieure ou égale à 100° ; ce qui est contraire à l'opinion de tous les autres observateurs. NASINI (22 *bis*) a répondu avec netteté aux affirmations de ces auteurs.

En 1930, MM. BANCHI et GIANNOTTI (23), ont constaté les écarts entre les chiffres donnés par leurs prédécesseurs et se sont efforcés, dans trois importants mémoires, de les mettre d'accord et d'éclairer la question. Ils ont étudié la volatilité de l'acide borique en solution dans l'eau, avec des solvants autres que l'eau, et à l'état solide.

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats obtenus par ces différents expérimentateurs, nous avons réuni dans les pages suivantes ,leurs méthodes de mesure et leurs résultats expérimentaux exprimés par la grandeur du coefficient de distillation de l'acide borique, calculé par nous à l'aide de leurs résultats.

En effet, si l'acide borique existe en solution sous une seule forme moléculaire (c'est là l'hypothèse la plus simple) nous devons trouver un rapport constant entre la composition de la vapeur et la composition du liquide (Loi de BABO et HENRY sur la solubilité des gaz dans les liquides), et toute variation de ce rapport indiquera soit quelque irrégularité dans les mesures, soit, lorsque les variations sont continues avec la concentration, un changement continu dans la constitution moléculaire de l'acide borique en solution. Cette façon d'exprimer les résultats nous semble très suggestive parce qu'elle exprime la volatilité de la substance dissoute par un nombre d'autant plus grand que cette volatilité est plus grande.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

SKIRROW (26) a utilisé la méthode de ZAWIDZKY (27). Cette méthode consiste à placer dans un thermostat liquide, un récipient contenant un volume assez considérable de liquide, en communication avec un tube refroidi où se recueille le distillat. Des dispositifs très ingénieux ont été adoptés pour éviter la surchauffe, pour empêcher la condensation partielle de la vapeur avant son entrée dans le tube refroidi, pour pouvoir analyser le liquide distillant sans démonter l'appareil, enfin pour maintenir dans cet appareil une pression convenablement réduite et constante. La température du thermostat dans lequel était plongée la solution distillante était en général de 1° supérieur au point d'ébullition de celle-ci.

Dans un certain nombre d'expériences, un tampon de coton de verre a été placé entre le ballon de distillation et le refrigérant afin d'arrêter les particules liquides entrainées.

NASINI et AGENO (22) n'ont même pas indiqué le principe de la construction de leur appareil. Nous savons du moins qu'ils ont opéré sous la pression atmosphérique .

ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER (29) n'ont pas décrit leur appareil, eux non plus.

Au contraire MM. BANCHI et GIANNOTTI (23) ont décrit soigneusement leur appareil. Après plusieurs essais plus ou moins fructueux, ces auteurs adoptèrent un appareil ainsi constitué (*fig.* 3). Dans un bain, ils plongèrent complètement le ballon de distillation de un litre contenant la solution d'acide borique ainsi que des tétraèdes en platine et des fils de verre. Le ballon était surmonté d'une colonne de verre contenant un certain nombre de pointes dirigées en tous sens, afin que la vapeur puisse traverser un parcours assez long avant son entrée dans le réfrigérant. Autour de la colonne, circulait de la vapeur d'eau surchauffée afin d'éviter une condensation partielle de la vapeur dans la colonne. La douille inférieure de la colonne était garnie de coton de verre pour éviter le transport mécanique et la partie supérieure calorifugée pour diminuer la condensation. Le bain-marie était porté à la plus basse température qui permit l'ébullition de la solution intérieure. Dans d'autres expériences cette température a été portée à 130° soit une différence de température entre l'intérieur et l'extérieur d'au moins 25°.

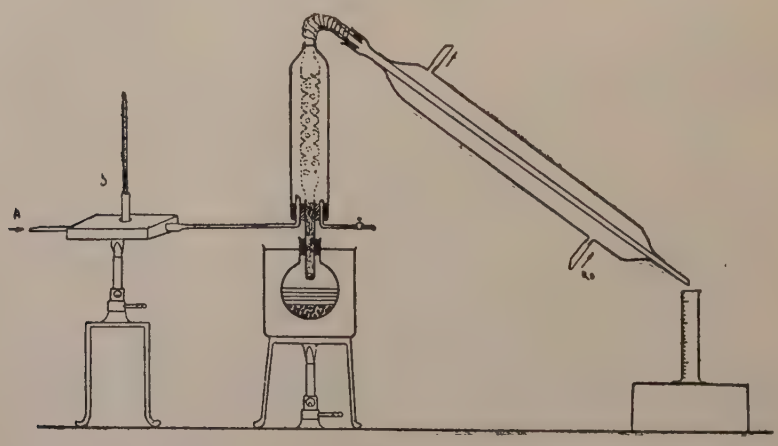


FIG. 1.

a - Vapore proveniente dalla caldaia. *s* - Surriscaldatore.

FIG. 3

MM. BANCHI et GIANNOTTI (23) ne se sont pas contentés d'étudier la distillation des solutions aqueuses d'acide borique. Ils

ont également étudié l'entrainement par la vapeur d'eau de l'acide borique sec. Après différents essais, ces auteurs ont adopté l'appareil que représente très clairement la figure ci-dessous. Indiquons simplement que cet appareil est garni de couches alternées d'acide borique (20 grammes en tout) et de ponce en grains. Le dernier tube, qui est un tube de PÉLIGOT est seulement rempli de ponce en grains, afin d'éviter l'entrainement mécanique de poussière borique.

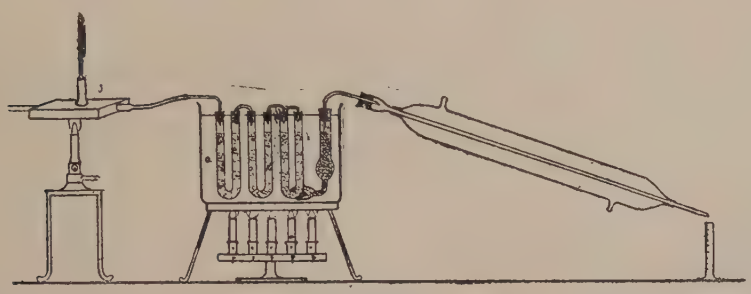


FIG. 1.

a - strati di H_3BO_3 *A* - vapore proveniente dalla caldaia.
b - strati di pomice *S* - surriscaldatore.

FIG. 4

Résultats

Tableau IV

Auteur : F. W. Skirrow.

Appareil : Appareil de Zawisdski.

Température de distillation : 92°8 (sous pression réduite).

Température du thermostat : 93°8.

Concentration de l'acide borique dans la solution distillante*		Concentration de l'acide borique dans le distillat	K
en grammes par litre	en molécules par litre	en grammes par litre	
25	0.404	0.242	0.0097
50	0.807	0.379	0.0075
100	1.61	0.562	0.0056
150	2.42	0.621	0.0041
200	3.23	0.636	0.0032
Solutions saturées avec phare solide		Résultats non indiqués et déclarés variables pour une raison inconnue	

* Ces concentrations en « grammes par litre » sont sans doute rapportées au lilre de solution à 92°8 car on ne peut faire de solutions aussi concentrées à froid. mais ce point n'est pas précisé ; il est donc impossible de calculer les concentrations en gramme par kilogramme d'eau ou de solvant, pour pouvoir comparer ces résultats avec les suivants, car nous ignorons la densité de ces solutions, la température étant inconnue.

Remarque 1. Les résultats rapportés ici ont été mesurés sur la courbe moyenne donnée par Skirrow (26) car cet auteur n'a pas donné de tableaux de résultats.

2. Les résultats obtenus en distillant des solutions ayant séjourné *quelques jours* à la température à laquelle elles furent distillées ont été *identiques* à ceux indiqués ci-dessus et obtenus en distillant des solutions sans chauffage préalable.

Les expériences d'Anschütz et Riepenkröger (29) ont donné les résultats suivants qu'il est difficile d'exprimer mathématiquement. Sous pression réduite (16 millimètres Hg) et sous la pression atmosphérique, les solutions de 12 à 40 grammes par litre d'acide borique n'ont cédé à la vapeur aucune trace de ce

corps. (K = O). Au contraire, en distillant en présence de 35 grammes d'acide phosphorique, 3/4 de litre d'une solution d'acide borique à 15 °/°°, les auteurs trouvèrent 3 centigrammes d'acide borique dans 125 cm^3 de distillat, (température d'ébullition variant de 101° à 123°). Et, en dirigeant un jet d'eau surchauffée à plus de 300° sur 10 grammes d'acide borique portés à 150° — 180° (donc transformés en acide métaborique), ils obtinrent un distillat d'une richesse en acide borique de 4 gr. 2 par litre.

TABLEAU V

Auteur : A. BRINGHENTI rapporté par NASINI et AGENO.

Appareil : non décrit.

Température de distillation non spécifiée (sous la pression atmosphérique).

Titre de l'acide borique dans la solution distillante		Titre de l'acide borique dans le distillat en grammes par kilogramme	K
en grammes par kilogramme de solution	en molécu'es par kilogramme de solution		
20	0.32	0.13	0.0065
22.6	0.36	0.17	0.0075
30.0	0.48	0.14	0.0047
145.0	2.34	0.13	0.00090
150.0	2.42	0.19	0.00127
185.9	3.00	0.15	0.00081
205.0	3.30	0.12	0.00059
238.0	3.84	0.20	0.00083
240.0	3.88	0.16	0.00067
Solution saturée à la température d'ébullition (soit 310 gr)	5.0	0.30	0.00087
		0.32	0.00103
		0.30	0.00097
		0.30	0.00097
Distillation dans un courant de vapeur			
11	0.178	0.25	0.023
50	0.81	0.23	0.0046
100	1.61	0.27	0.0027
150	2.42	0.23	0.00153
Distillation dans un courant de vapeur et de gaz naturel des suffioni			
4.6	0.074	0.039	0.0085
11.0	0.178	0.045	0.0041
15.6	0.25	0.073	0.0047
36.4	0.59	0.10	0.0027
58.5	0.94	0.108	0.0018
93.6	1.51	0.19	0.0020
100.4	1.68	0.16	0.0015
123.0	1.98	0.21	0.0017
234.3	3.8	0.46	0.0019
Distillation dans un courant de vapeur et d'air			
10.8	0.17	0.088	0.0081
27.6	0.44	0.095	0.0034
47.0	0.76	0.12	0.0025
62.0	1.0	0.143	0.0023
100.0	1.61	0.22	0.0022
138.0	2.2	0.23	0.0016
184.0	3.0	0.25	0.00136
205.0	3.3	0.22	0.00107

Tableau VI

Auteurs : Nasini et Ageno (moyennes).

Distillation simple			
Titre de l'acide borique dans la solution distillante		Titre de l'acide borique dans le distillat en grammes par kilogramme	K
en grammes par kilogramme d'eau	en molécules par kilogramme de solution		
50	0.81	0.06	0.0012
150	2.42	0.149	0.0010
200	3.23	0.172	0.00086
Solutions saturées temp. d'ébullition			
103°12	5.0	0.39	0.00126
104°—105°		0.6	0.00193
105°—106°		0.75	0.00242
110°—111°		1.06	0.00342
115°—116°		2.5	0.0081
119°—120°		3.43	0.0110
Distillation sous pression réduite (*solution saturée*)			
Température d'ébullition	Titres* en gr. par kilogramme		
43°	73	0.09	0.0012
54°	92	0.15	0.0016
65°	114	0.18	0.0016
80°— 82°	150	0.35	0.0023
Entrainement par un courant d'air (*solution saturée*)			
49°	84	0	0
61°	106	.014	0.0013
65°	114	0.20	0.0017

*Titres obtenus par interpolation des solubilités de l'acide borique dans l'eau données par le **Mémento du Chimiste M. Boll** et **P, Baud** - 1927 - 466.

Tableau VII

Auteurs : Banchi et Giannotti M.

Appareil : fig. 3.

Température de distillation : 100°-105° (sous la pression atmosphérique).

Titre de l'acide borique dans la solution distillante			Titre de l'acide borique dans le distillat en grammes par 1000 cm³	K
en grammes par 1000 cm³ d'eau	en grammes par 1000 gr. de solution	en molécules par 1000 gr. de solution		
6.95	6.90	0.112	0.0500	0.0072
7.61	7.55	0.122	0.0556	0.0074
8.42	8.34	0.135	0.0667	0.0080
9.41	9.32	0.151	0.0722	0.0077
10.43	10.32	0.168	0.0834	0.0080
11.42	11.29	0.184	0.0861	0.0076
12.63	12.47	0.203	0.0889	0.0071
14.11	13.91	0.227	0.0945	0.0068
16.00	15.74	0.258	0.0973	0.0061
18.46	18.12	0.297	0.1000	0.0055
21.81	21.34	0.351	0.1028	0.0048
21.05	20.80	0.339	0.1013	0.0048
23.52	22.98	0.379	0.1132	0.0049
26.66	25.97	0.430	0.1252	0.0048
30.76	29.84	0.496	0.1609	0.0054
36.36	35.08	0.586	0.1788	0.0051
44.44	42.55	0.716	0.2154	0.0050
57.14	54.06	0.921	0.2724	0.0050
69.56	65.04	1.121	0.2863	0.0044
76.19	70.80	1.228	0.2919	0.0041
84.21	77.57	1.358	0.3224	0.0041
94.11	86.01	1.517	0.3558	0.0041
106.66	96.38	1.720	0.3725	0.0038
123.07	109.60	1.985	0.4270	0.0038
145.45	126.98	2.346	0.4837	0.0038
177.77	150.90	2.867	0.5309	0.0036
228.57	186.05	3.686	0.6116	0.0033
320.00	242.42	5.161	0.7228	0.0030
Solutions saturées avec phare solide composition de la vapeur			0.3908, 0.4033, 0.3919, 0.3947	moyennes entre plusieurs résultats
Expériences faites après ébullition à reflux de trois heures				
69.56	65.04	1.121	0.1501	0.0023
76.19	70.80	1.228	0.1473	0.0020
84.21	77.57	1.358	0.1529	0.0019
94.11	86.01	1.517	0.1445	0.0016

Titre de l'acide borique dans la solution distillante			Titre de l'acide borique dans le distillat en grammes par 1000 cm³	K
en grammes par 1000 cm³ d'eau	en grammes par 1000 gr. de solution	en molécules par 1000 gr. de solution		
Expériences faites après ébullition à reflux de trois heures				
104.34	944.84	1.682	0.1501	0.0015
114.28	102.55	1.843	0.1529	0.0014
126.31	112.14	2.037	0.1501	0.0013
141.17	123.72	2.276	0.1501	0.0012
160.00	137.93	2.580	0.1542	0.0011
184.62	155.85	2.977	0.1501	0.0009
225.45	183.97	3.636	0.1501	0.0008
Expériences faites avec un bain à 130°				
21.05	20.80	0.339	0.1556	0.0074
23.52	22.98	0.379	0.1779	0.0077
26.66	25.97	0.430	0.2186	0.0084
30.76	29.84	0.496	0.2224	0.0074
36.36	35.08	0.586	0.2891	0.0082
44.44	42.55	0.716	0.3336	0.0078
69.56	65.04	1.121	0.8340	0.0128
76.19	70.80	1.228	1.1120	0.0156
84.20	77.57	1.358	1.5012	0.0180
94.11	86.01	1.517	1.8348	0.0213
106.66	96.38	1.720	2.0572	0.0213
123.07	109.60	1.985	2.2352	0.0204
145.45	126.98	2.346	2.5464	0.0200
177.77	150.90	2.867	3.0580	0.0202
228.57	186.05	3.686	3.6140	0.0197
320.00	242.42	5.161	3.8586	0.0158

Volatilité de l'acide borique solide dans un courant de vapeur d'eau

Moyenne de 4 résultats très voisins ± 0.01

Température de la vapeur	Titre de l'acide borique du liquide recueilli	
	en grammes pour 1000 cm³	en millimoles par kilogramme
103°	0.1242	2.0
105°	0.1368	2.2
107°	0.1452	2.3
110°	0.1654	2.7
115°	0.1810	2.9
120°	0.2488	4.0
125°	0.3377	5.4
130°	0.4399	7.1
145°	0.6939	11.2
155°	0.7495	12.1

Rappelons enfin, que MM. Banchi et Giannotti (23) ont déterminé la quantité d'acide borique qui s'échappe lorsque l'on évapore au bain-marie bouillant une solution de cet acide dans l'eau ou les acides de Roscoe ; plusieurs déterminations ont indiqué que dans ces divers cas 40 % de cet acide sont volatilisés. Nous n'avons pas jugé utile de répéter ces expériences dont les résultats ne sont pas surprenants.

Interprétation des résultats

De la comparaison entre les quantités d'acide borique cédées à la vapeur et l'abaissement de tension de la vapeur d'eau produit par cet acide dans ses solutions, Skirrow (26) a cru devoir conclure à l'existence, dans les solutions moyennement concentrées et concentrées, d'acide borique sous la forme $B^2O^4H^2$ et même $B^4O^7H^2$, en admettant implicitement que ces acides sont moins volatils que l'acide orthoborique. Cette opinion est en concordance avec la conclusion que Walden (31) a tirée des mesures de conductibilité des solutions de métaborate et de tétraborate de sodium. Au contraire, les mesures ébulliométriques (Bechmann (38), Landsberger (39), Kahlenberg (32)), tonomètriques (Tamman (40), Menzies (41)), cryoscopiques (Arrhénius (42), Kahlenberg et Schreiner (32)), et l'étude du coefficient de partage entre l'eau et l'alcool amylique (Abeg (33), Auerbach (34)), indiquent que le poids moléculaire de l'acide borique est normal et actuellement il est admis que l'acide borique est en solution sous la forme monomoléculaire. Il reste à savoir si cet acide en solution est sous la forme BO^2H ou BO^3H^3 (à moins qu'il ne soit sous la forme de solvates : BO^2H, nH^2O ou BO^3H^3, nH^2O), c'est à cette opinion que ce sont rangés également Halt et Nasini et Ageno (22) dans un premier travail effectué par dilatométrie. Mais dans un travail ultérieur, que nous avons déjà cité, Nasini et Ageno (22) n'ont pu déterminer laquelle des deux formes BO^2H ou BO^3H^3 était la plus volatile (ou la seule volatile). Ces auteurs ont constaté de

plus, que la solution saturée avec phase solide pouvait dans certains cas (non décrits exactement et que nous n'avons pu reproduire) bouillir à une température beaucoup plus élevée que le point d'ébullition de 103°12 de la solution saturée sous la pression atmosphérique, en donnant une vapeur particulièrement riche en acide borique (voir tableau n° 6). Il en ont conclu que dans ces conditions, l'acide orthoborique BO^3H^3 de la phase solide se transformait en acide métaborique BO^2H, plus soluble et plus volatil ; ce qui nous parait impossible si on se rapporte aux tensions de vapeur d'eau de l'acide orthoborique déterminées par LESCŒUR (35), en 1890 : à 100°, cette tension est de 60 m. m. de mercure et de 242 m. m. à 128°. Ces chiffres ont d'ailleurs été confirmés récemment par GILBERT et LÉVI (36), en présence d'eau il est donc impossible que l'acide orthoborique solide se transforme en acide métaborique puisque à la température d'ébullition sous la pression ordinaire, la pression partielle de l'eau atteint à peu près la pression atmosphérique, la quantité d'acide borique volatilisé même à 120° étant faible en poids (3 gr. 45 par kilogramme de vapeur d'après NASINI et AGENO (22)) et plus faible encore en molécules (le poids moléculaire de l'acide orthoborique atteint en effet 62 contre 18, poids moléculaire de l'eau).

Après NASINI et AGENO (22), on ne sait donc si l'acide orthoborique est plus ou moins volatil que l'acide métaborique.

En 1927 ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER (29) ont fait les expériences que nous avons rapportées en concluant que seul l'acide métaborique était volatil, l'acide orthoborique étant fixe, mais les observations de ces auteurs ont été contredites par NASINI et AGENO (22 *bis*), et plus tard par BANCHI et GIANNOTTI (23). Nos expériences montrent, elles aussi, et sans exception, que contrairement à l'opinion un peu extravagante des deux auteurs allemands, l'acide borique est volatil à 100° en solution aqueuse.

De l'important mémoire de BANCHI et GIANNOTTI (23) dont nous avons indiqué plus haut les principaux résultats, il ressort que *le titre de l'acide dans la vapeur croit en même temps que le*

titre de l'acide dans le liquide mais sans qu'il y ait proportionnalité même si l'on exprime ces titres en grammes d'acide par gramme d'eau, ce rapport : $\frac{\text{acide dans la vapeur}}{\text{acide dans le liquide}}$ diminuant de 0,008 à 0,003 lorsque la concentration croit de 0,1 à 5 molécules par kilogramme de solution. Nous verrons plus loin ce que nous devons penser de ces valeurs du coefficient de distillation de l'acide borique.

Lorsque la température a été maintenue trois heures à la température d'ébullition à l'aide d'un réfrigérant à reflux, ces auteurs constatèrent que la quantité d'acide qui distillait était alors indépendante de la concentration de l'acide dans le liquide et plus faible que celle qui aurait été volatilisée par distillation sans ébullition préalable (0 gr. 15 °/°° au lieu de 0,61 °/°° dans le cas de la solution à 225 gr. par litre). SKIRROW (26) n'avait rien constaté de semblable et NASINI et AGENO (22) n'ont pas fait l'étude de ce phénomène, pour notre part nous n'avons jamais pu faire semblable constatation (voir plus loin page 65).

Une autre constatation faite par BANCHI et GIANNOTTI (23) est la suivante : quand on augmente la température du bain dans lequel plonge le ballon de distillation, on augmente dans des proportions importantes (2 à 6 fois plus pour une élévation de 20° à 30°) la quantité d'acide borique distillée. Nous avons répété ces expériences et nous avons fait la même constatation, qui est explicable, non par une élévation du point d'ébullition de la solution bouillante comme le croient bien à tort BANCHI et GIANNOTTI (23), mais par une surchauffe de la paroi du ballon non couverte par la solution, mais simplement humectée par moments (voir à ce sujet page 87).

BANCHI et GIANNOTTI (23) ont distillé des solutions d'acide borique à différents titres dans les mélanges d'eau et d'acide chlorhydrique, nitrique et bromhydrique qui bouillent sous 760 m. m. de mercure à une température fixe et égale à 110°, 119°,5 et 126° respectivement. Les quantités d'acide borique

qui distillent dans ces conditions sont plus élevées qu'à 100° en solution aqueuse, et cela d'autant plus que le point d'ébullition est plus haut. En construisant la courbe des variations de la teneur en acide borique du distillat en fonction de la température de distillation du solvant et en extrapolant il semblerait d'après BANCHI et GIANNOTTI (23) que à 90°, l'acide borique ait une volatilité nulle, ce qui est contredit par les expériences de NASINI et AGENO (22) qui ont constaté une volatilité faible mais nette de l'acide borique à 40° — 50° (sous pression réduite u par entrainement au moyen d'un courant d'air).

Plus singulière encore est la conclusion indiquée par BANCHI et GIANNOTTI (23) à propos de la volatilité de l'acide borique sec dans un courant de vapeur d'eau. On peut voir dans le tableau 7 page 42 que la concentration de l'acide borique dans la vapeur d'eau ayant passé sur un excès d'acide borique sec (donc saturée de ce corps) est beaucoup plus faible que dans la vapeur émise par une solution même non saturée d'acide borique (et à une température plus faible). A 110° on trouve, dans le tableau 7 que la vapeur saturée d'acide borique en contient 0,1654 par 1.000 cm³, tandis que la solution saturée avec phase solide qui bout à 103° et quelques dixièmes (en tenant compte de la surchauffe) émet une vapeur contenant 0,4 d'acide borique pour 1.000 cm³ soit 2,5 fois plus ; et une solution contenant 320 grammes d'acide borique pour 1.000cm³ d'eau, donc moins riche que la solution saturée, émet (toujours d'après les mêmes résultats), une vapeur contenant 0,7228 gramme d'acide borique pour 1.000 cm³, soit plus de 4 fois plus. Comment de pareils faits n'ont-ils pas frappés MM. BANCHI et GIANNOTTI (23)?

On ne peut en effet expliquer ce fait par une volatilité de l'acide métaborique moindre que celle de l'acide orthoborique car ce dernier ne peut, à une température inférieure à 140° — 150° se transformer en acide métaborique en présence de vapeur d'eau, sous la pression atmosphérique (LESCŒUR (35) et GILBERT et LÉVI (36)). BANCHI et GIANNOTTI (23) expliquent ce fait en supposant que l'acide borique est volatil grâce à des combinai-

sons de la forme BO^3H^3, nHO^2, qui seraient plus volatiles que BO^3H^3, mais, même si cela était vrai, on devrait constater que la vapeur émise par une solution aqueuse d'acide borique *perd une certaine quantité d'acide borique sec* jusqu'à l'obtention de la teneur correspondante à la composition de la vapeur ayant passé, à la même température sur un excès d'acide borique sec : on aurait un dépôt d'acide borique sur le col du ballon de distillation (dans l'appareil fig. 3 de BANCHI et GIANNOTTI (23), on aurait ce dépôt dans la colonne surmontant ce ballon*, or on n'a jamais rien constaté de semblable).

On peut voir par cet exposé un peu trop touffu bien qu'encore incomplet, combien cette question de la volatilité de l'acide borique avec la vapeur d'eau est encore peu éclaircie. Tous ces travaux sont plus ou moins contradictoires et rien de net, ni de sûr, ne peut être retiré de cette étude bibliographique. Nous pensons que ces divergences sont dûes à des fautes de technique plus ou moins grossières rendant impossible l'énoncé clair de conclusions nettes. C'est pourquoi nous avons jugé utile et intéressant pour étudier ce problème, d'utiliser des méthodes récentes, mises au point dans le laboratoire où nous avons travaillé.

* Sauf le cas de faux équilibre, que l'on peut faire cesser par un corps poreux ou quelque trace d'acide borique sec.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES POUR LA DÉTERMINATION DE LA VOLATILITÉ DE L'ACIDE BORIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

Après avoir essayé sans succès les techniques décrites par divers physico-chimistes, qui se sont occupés de la distillation, M Jaulmes (37) a été amené à imaginer une méthode dite d'extrapolation, pour arriver à connaître l'exacte composition de la vapeur émise par un liquide binaire en ébullition, et, par conséquent, pour arriver à déterminer la constante de volatilité χ * des acides volatils en solution diluée ; cette méthode est décrite dans sa thèse (pages 27 à 29), elle consiste à distiller dans des conditions bien définies (en particulier en plaçant l'appareil dans une enceinte à température constante) et à

* On sait que cet auteur (p. 20) a été amené à distinguer la *constante de volatilité* χ qui est le rapport entre les titres pondéraux de la vapeur et de la solution bouillante qui lui a donné naissance et *le coefficient de distillation* K qui est le rapport entre les titres de l'acide volatil dans le *distillat instantané* et de la solution bouillante au même instant.

Le coefficient K est le coefficient **pratique**, expérimental que l'on mesure lorsqu'on fait une distillation dans des conditions quelconques (avec rétrogradation ou non). La constante χ est le coefficient **limite** vers lequel on tend lorsqu'on diminue davantage toute condensation partielle de la vapeur ou toute surchauffe.

Seule, cette constante caractérise, en dehors de toute autre considération, la volatilité du corps en solution à la température considérée et pour la solution utilisée. C'est le coefficient de partage de l'acide entre la vapeur et la solution. Sa connaissance est donc intéressante à plus d'un titre car elle correspond à une réalité physique simple,

construire la courbe des valeurs des coefficients de distillation K, mesurées dans ces conditions, en fonction de la durée de distillation.

La grandeur de l'ordonnée à l'origine de cette courbe n'est autre que la constante de volatilité de l'acide étudié, parce qu'elle correspond à une vapeur qui a séjourné un temps nul dans le col du ballon de distillation et n'a donc pu subir aucune condensation, ni aucune variation de composition. La mesure de χ se ramène donc à une série de mesures de K, en faisant varier la durée de distillation, et à faire, pour plus de certitude, plusieurs séries de ces déterminations pour diverses températures de l'enceinte où se trouve le ballon de distillation.

Détermination des coefficients de distillation de l'acide borique en solution

La technique que nous avons suivie est décrite dans la thèse de M. Jaulmes (37), nous n'avons qu'à rappeler brièvement son mode opératoire.

1° distillation simple (sous la pression atmosphérique)

Appareil (fig. 5). — Un récipient cylindrique à double paroi de cuivre, est muni d'un niveau d'eau, d'un manomètre et d'un tube d'échappement de vapeur ; il contient un ballon rond de un litre, qui est chauffé par l'ouverture circulaire de 7 centimètres de diamètre ménagée au fond de ce récipient. Un couvercle à double paroi ferme complètement la partie supérieure de l'enveloppe, et la vapeur produite dans celle-ci y circule avant son échappement. Pour être sûr que les gaz chauds de la combustion ne pénètrent pas entre le ballon et son enveloppe, celle-ci a été, à sa partie inférieure, garnie d'amiante collé avec du silicate de potasse ; après dessication, cette garniture a été rodée en faisant tourner sur place le ballon, sur le fond duquel ont été collées des bandes de toile d'émeri.

L'obturation ainsi obtenue est entièrement satisfaisante. Une échancrure a été prévue dans le haut de l'enveloppe pour laisser passer le tube de dégagement de la vapeur du ballon ; cette ouverture est bouchée chaque fois à l'aide d'un tampon d'amiante.

Le bec qui chauffe le ballon, chauffe également le bain-marie ; mais dans le cas des très faibles vitesses de distillation, il a fallu

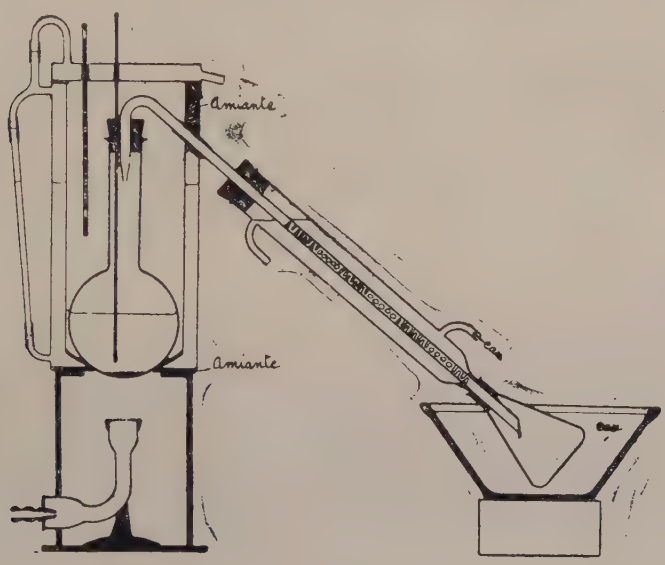


FIG. 5

compléter le chauffage de ce dernier par l'emploi d'un bec de Bunsen supplémentaire. Comme réfrigérant, nous avons employé un tube droit, garni d'une trentaine de pointes de Vigreux, réfrigérant de dimensions juste suffisantes pour obtenir la condensation complète de la vapeur. La fiole d'Erlenmeyer, dans laquelle le distillat est collecté est plongée dans un récipient plein d'eau froide renouvelée constamment ; de cette façon on n'a pas de pertes, ni par évaporation, ni par adhésion dans le récipient. Tout d'abord, l'eau contenue dans l'enveloppe est portée à l'ébullition ; ensuite le liquide contenu dans le ballon est chauffé et sa distillation est menée très lentement, tant que

la température indiquée par le thermomètre extérieur n'est pas 100° (20 à 30 minutes) ; dès que cette condition est remplie, la distillation est réglée à la vitesse voulue et le distillat est fractionné (la première fraction n'a jamais été utilisée pour les calculs).

2° ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

L'acide borique est un corps très peu volatil, aussi lorsque la solution distille, le résidu se concentre presque autant que si l'acide était fixe, si bien que la température d'ébullition va croître régulièrement et une quantité non négligeable de vapeur pourra se condenser sur le col du ballon. Or, lorsque le coefficient K est petit, la moindre condensation aura un effet très appréciable.

De plus, par ce procédé, on ne peut avoir de vitesse de distillation bien grande (la durée de distillation ne peut pas être inférieure à 8-10 minutes pour 100 grammes). Donc la méthode d'extrapolation ne pourra donner une approximation suffisante, puisque la courbe des variations de K en fonction de la durée de distillation est nettement inclinée sur l'horizontale. Enfin le titre acide du distillat étant très faible lorsque la solution à distiller est de titre inférieur à N/5, la mesure exacte de la quantité d'acide distillé, toujours difficile, devient pratiquement impossible au-dessous de cette limite.

MÉTHODE ADOPTÉE

C'est pourquoi, comme l'a fait M. JAULMES (37) pour l'étude de la distillation des solutions diluées d'acide chlorhydrique et nitrique, nous avons préféré employer l'entrainement par un courant de vapeur d'eau, en effet il est possible de maintenir à peu près constant, le volume de la solution d'acide borique soumise à l'action d'un courant de vapeur, on peut alors recueillir un grand volume de distillat, ayant sensiblement la même composition pendant toute la durée de l'expérience et contenant une quantité facilement dosable d'acide borique.

On doit craindre que la vapeur en passant dans la solution ne se mette pas en équilibre avec elle, en réalité, pourvu que le volume de la solution traitée par la vapeur soit assez grand, on peut considérer que l'état de saturation de la vapeur est réaliés suffisamment (M. JAULMES (37), p. 34). Et l'on peut mesurer une fois pour toutes l'état de saturation obtenu dans un appareil donné, en y plaçant une solution diluée d'acide acétique, dont la constante de volatilité est bien connue.

Les entrainements mécaniques de gouttelettes liquides par le courant de vapeur peuvent être évités à l'aide d'un dispositif convenable et l'on devra s'assurer de la réalisation de cette condition.

Enfin l'appareil doit, de préférence, être de grande dimension, de façon à diminuer l'action déphlegmatrice des parois, et permettre l'obtention de distillats importants contenant une quantité mesurable d'acide borique.

Appareil. — L'appareil que nous avons utilisé est ainsi décrit dans la thèse de M. JAULMES (37 p. 129) :

1° *Le générateur* est constitué par deux ballons de pyrex de trois litres, chauffés à l'aide de fourneaux à gaz de puissance assez élevée : chaque ballon est bouché par un bouchon, maintenu en place par une ligature de fil de fer, par lequel passent un tube de sûreté de 2 mètres de haut et le tube de départ de vapeur de 7 millimètres de diamètre interne. Les deux tubes se rejoignent en un tube de 10 millimètres de diamètre interne arrivant au bas d'une colonne constituée par un tube de 3 cm 5 de diamètre et de 50 centimètres de haut contenant deux couches de 10 centimètres de fragments de verre (d'environ 1/2 centimètre de côté) destinés à débarrasser la vapeur des gouttelettes liquides qu'elle contient peut-être ; le liquide condensé dans cette colonne est recueilli dans une boule de verre placée à sa partie inférieure d'où on le retire de temps en temps ; la vapeur, de son côté, est amenée vers le barboteur à l'aide d'un tube de 12 millimètres de diamètre interne, ascendant, de façon à ce que l'eau condensée

sur ses parois reflue et ne descende pas dans le barboteur en même temps que la vapeur. Cet ensemble est soigneusement calorifugé de façon à diminuer les pertes de vapeur par condensation.

Les générateurs de vapeur sont remplis aux 3/4 avec de l'eau distillée additionnée de 10 grammes de baryte caustique. Des grains de ponce facilitent l'ébullition. La vapeur ainsi obtenue est exempte de toute trace d'acide carbonique.

2° *Le Barboteur* est constitué par un ballon en pyrex de 6 litres contenant 3 kilogrammes de solution acide. Il est placé dans une enceinte maintenue à 100° par l'ébullition d'eau dans sa double paroi ; la vapeur produite traverse le couvercle de cette enveloppe avant d'être condensée dans un réfrigérant à reflux. Dans le fond de cette étuve circulaire est ménagé un trou de 10 centimètres de diamètre par lequel on pourra amener à l'ébullition le liquide contenu dans le barboteur avant l'admission de la vapeur.

Deux particularités importantes sont à signaler : *a*) le tube d'arrivée de vapeur est placé suivant l'axe du ballon ; il se termine par six trous de 2 millimètres de diamètre débouchant suivant diverses directions. Afin d'éviter le contact du liquide avec la paroi de ce tube, il a été entouré d'un tube plus large formant cloche. Cette précaution n'est pas sans importance, en effet la pression dans le générateur de vapeur, donc dans le tube d'amenée de vapeur, est de l'ordre du mètre d'eau pour les grandes vitesses de distillation, la température de la vapeur saturante à cette pression est bien plus élevée que 100°, le tube d'arrivée de la vapeur est donc à cette température et les particules liquides projetées sur sa surface vont se vaporiser pour leur propre compte. La vapeur recueillie ne sera plus la vapeur en équilibre avec la masse du liquide. Or l'élévation de température du tube d'amenée de vapeur est proportionnelle à la surpression dans le générateur et le débit de la vapeur n'est proportionnel qu'à la racine carrée de cette surpression ; donc l'extrapolation exagérera cette cause d'erreur ; il faut la diminuer

autant que possible en isolant le tube d'amenée de vapeur par un matelas gazeux mauvais conducteur de la chaleur. C'est ce que réalise très suffisamment la cloche entourant le tube d'amenée de la vapeur.

b) Afin d'éliminer le primage ou entraînement mécanique, nous avons adopté le dispositif décrit par M. JAULMES (37), et dont il a obtenu des résultats excellents. Ce dispositif est reproduit sur la figure n° 6.

Cet auteur n'avait pas constaté de primage même pour la grande vitesse de distillation de 67 grammes à la minute, les quelques gouttes de liquide projetées n'ayant pas dépassé le niveau *a* marqué sur la figure n° 6. Nous avons contrôlé notre appareil en soumettant à l''entrainement trois litres d'une solution de fuschine à 1,5 °/°°. Nous avons constaté qu'il y avait un très léger primage. Pour le mettre en évidence, nous avons placé à la sortie du barboteur une colonne rectificatrice* dans laquelle la vapeur abandonnait toute la fuschine entrainée à la faible quantité de vapeur qui s'y condensait. Le llquide ainsi recueilli au bas de cette colonne était très faiblement coloré en rose et il était facile d'évaluer colorimétriquement le volume de liquide entrainé.

Pour la vitesse maxima de distillation de 58 grammes de vapeur à la minute (soit 1,73 minute pour le passage de 100 gram mes de vapeur) nous avons ainsi constaté que la vapeur a entrainé de 3/1.000.000e à 5/1.000.000e de son poids de liquide. L'erreur absolue sur K, coefficient de distillation (ou d'entrainement) s'élève donc tout au plus à 0,000.005, soit une erreur relative de 1 °/°° sur le coefficient de distillation de l'acide borique (variant de 0,003 à 0,005). Cette erreur est tout à fait insignifiante, elle est beaucoup plus faible, voire tout à fait nulle pour des vitesses de distillation inférieures à la limite maxima de 58 grammes par minute. On peut rendre la méthode encore plus sensible en plaçant dans un tube de 1 cm. de diamètre

* Suivant le schéma dec onstruction de la thèse de M. JAULMES (**37**, p. **128**).

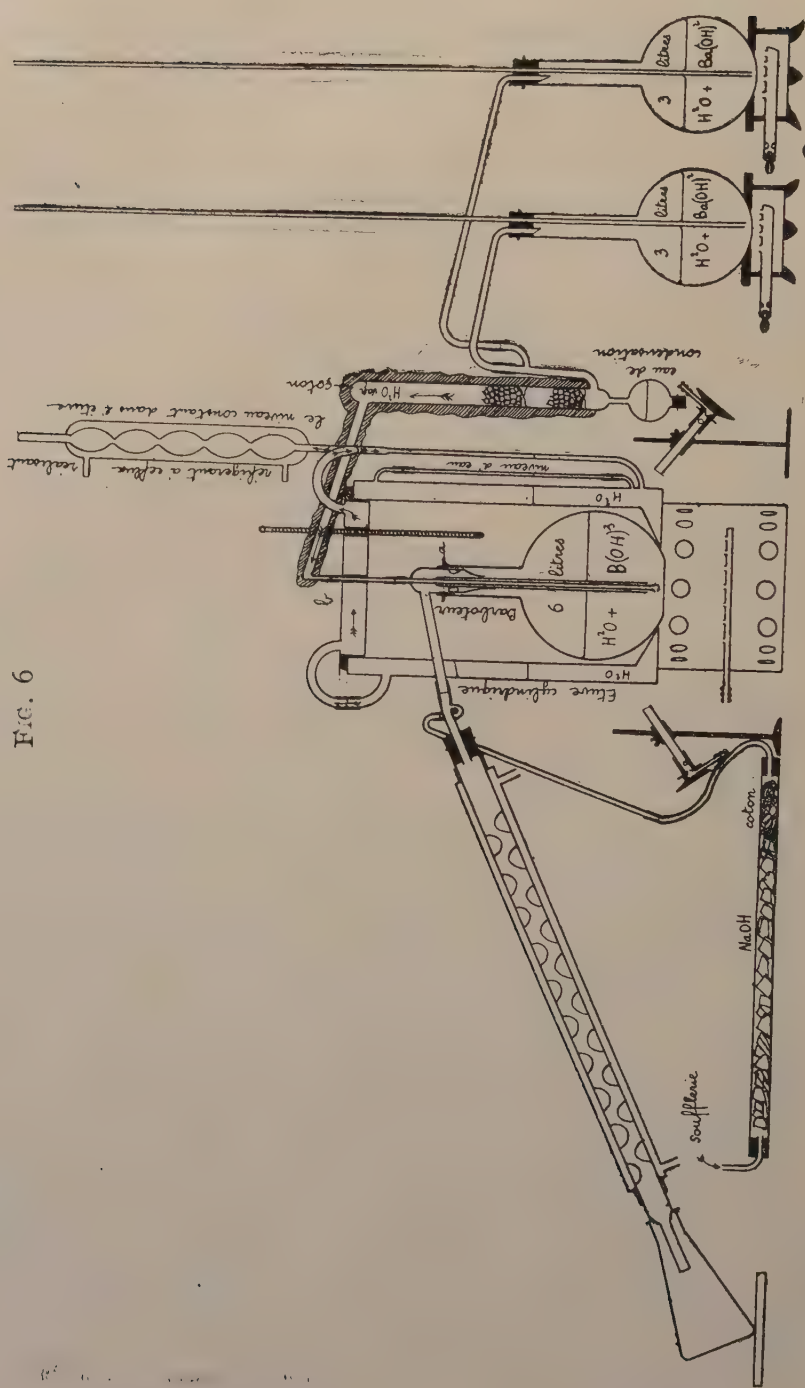

3 litres
H^2O + $Ba(OH)^2$
3 litres
H^2O + $Ba(OH)^2$
eau de condensation
coton
H^2O vap
le niveau constant dans l'étuve
réfrigérant à reflux
réalisant
niveau d'eau
H^2O
6 litres
H^2O + $B(OH)^3$
Barboteur
H^2O
Etuve cylindrique
coton
NaOH
soufflerie

FIG. 6

et de $1^m,20$ de haut, le liquide recueilli au bas de la colonne rectificatrice et en regardant le liquide par le haut.

En employant ,au lieu de la fuschine, du permanganate de potasse à 6 %, et du chlorure de baryum à 15 % nous avons obtenu des résultats analogues

3°) A la sortie du barboteur, la vapeur est conduite par un tube de 15 millimètres de diamètre dans un grand *réfrigérant* constitué par un tube refroidi par l'eau, de 2 cm. 5 de diamètre et de 80 centimètres de long, portant une cinquantaine de grosses demies boules soufflées vers l'intérieur.

Le distillat est recueilli dans une série de fioles d'Erlenmeyer dont la capacité varie suivant le cas de 1 litre à 250 cm^3.

Description d'une expérience

Le ballon barboteur de 6 litres est garni avec trois kilogrammes de la solution à étudier (celle-ci a été préparée avec de l'eau bidistillée sur de la baryte et de l'acide borique cristallisé pur). Il est placé dans l'étuve cylindrique qui est fermée par un couvercle ; le fourneau et les deux becs latéraux sont alors allumés, l'intensité du chauffage étant réglée de façon à ce que l'eau contenue dans l'étuve bouille avant le liquide du barboteur. Dès que ce dernier commence à distiller, l'intensité du chauffage est réduite de façon à maintenir une ébullition tranquille dans l'étuve et dans le barboteur, celle-ci doit être maintenue une heure, de façon à ce que l'enceinte dans laquelle se trouve le barboteur soit à 100°*. Alors le liquide distillé est reversé dans le barboteur en utilisant pour cela le tube d'amenée de la vapeur, ouvert en *b* et muni d'un petit entonnoir (fig. 6) ; dès que l'ébullition est à nouveau réalisée dans le barboteur on y fait arriver la vapeur et on éteint le fourneau. La vapeur doit être admise d'abord lentement pendant une demi-heure à une heure de ma-

* Sauf lorsque nous avons voulu étudier la volatilité de l'acide borique aussitôt après se dissolution ou après un long maintien à **100°**, pour ces cas-là, ce temps a été écourté la plus possible, ou prolongé plusieurs heures.

nière à être assuré de la réalisation de l'équilibre de température dans l'enceinte, la première fraction ainsi distillée est bien entendu écartée et n'est pas utilisée pour les calculs. A partir de ce moment, on peut règler l'arrivée de la vapeur à la vitesse désirée, petite ou grande suivant le cas, et on recueille plusieurs fractions en notant les durées de distillation.

Titrage des solutions boriques

Les distillats sont pesés sur une balance donnant une précision relative du 1/1.000 au moins, et l'acidité borique y est dosée suivant la méthode indiquée dans le chapitre premier.

A la fin de l'expérience, le poids du liquide contenu dans le barboteur est déterminé par pesée, il est un peu supérieur au poids initial (de 30 à 100 grammes), suivant la durée de l'expérience ,durée qui peut atteindre de 3 à 7 heures.

Titre de l'acide dans le liquide.

Nous connaissons le poids initial et le poids final toujours un peu plus élevé du liquide contenu dans le barboteur ; en supposant que l'augmentation de poids est proportionnelle au temps, ce qui est peu éloigné de la réalité comme nous l'avons contrôlé, nous pouvons calculer le poids contenu dans le barboteur à chaque fractionnement.

Nous connaissons le titre de l'acide mis en expérience et son poids ; connaissant les quantités distillées nous pouvons déterminer les quantités d'acide existant dans le barboteur à chaque fractionnement. En divisant celles-ci par les poids de liquide aux mêmes moments, nous avons les titres de l'acide dans le barboteur à l'instant où l'on fait le fractionnement. En prenant la moyenne entre les titres très peu différents au début et à la fin d'une fraction, nous avons le titre moyen pendant la durée de distillation de la fraction.

Etant donné que dans le distillat l'acide borique est beaucoup plus dilué (200 fois environ) que dans le liquide du barboteur,

nous avons voulu éviter que cette dilution ne fausse quelque peu le dosage de l'acide. Nous avons déjà étudié l'effet de cette dilution au chapitre I (page 26). Elle est négligeable dans la plupart des cas si l'on opère comme nous l'avons indiqué.

Néanmoins pour plus de sûreté, nous avons, dans quelques expériences, concentré le distillat de la façon suivante : évaporation dans une capsule après addition d'une quantité exactement connue de soude N/10. Le résidu, de 10 cm^3 environ, est versé dans un erlenmeyer de 250 cm^3, la capsule est rincée avec trois fois 5 cm^3 d'eau distillée ; à ces liquides on ajoute une quantité d'acide sulfurique N/10 exactement connue et insuffisante pour neutraliser la totalité de la liqueur. Après addition de 10 cm^3 de glycérine ce liquide est alors porté à l'ébullition sous le vide pour chasser le gaz carbonique, ensuite on procède au titrage, l'acidité borique étant évidemment égale à la somme des deux volumes de soude diminués du volume d'acide sulfurique ajouté.

Cette façon d'opérer n'a été utile que dans le cas de l'étude des solutions d'acide borique de titre inférieur à N/10. Plus généralement nous avons préféré titrer le distillat sans concentration préalable, mais la prise d'essai de la solution borique contenue dans le barboteur a été diluée avec de l'eau distillée exempte d'acide carbonique. Cette dernière précaution est indispensable dans le cas des solutions fortement concentrées d'acide borique qui ne peuvent exister à froid. Pour éviter la dissolution d'une petite quantité d'acide carbonique dans le distillat, nous avons muni le tube d'arrivée de la vapeur dans le réfrigérant, d'un petit siphon, par lequel nous faisions arriver un courant d'air exempt de CO_2 (fig. 6). L'air contenu dans le réfrigérant et dans l'erlenmeyer est ainsi remplacé par de l'air dépourvu de cet acide très gênant. Dans la pratique, cette précaution a été trouvée inutile et négligée. Les essais comparatifs nous ont montré que la valeur du coefficient de distillation K obtenu avec concentration du distillat, sans concentration du distillat, et sans balayage par un courant d'air pur sont pratiquement identiques pour les cas des solutions de titre supérieur à N/10.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES ET DISCUSSION DE CES RÉSULTATS

I. Entraînement par un courant de vapeur d'eau

Nos premières expériences ont été faites en utilisant l'entraînement par un courant de vapeur d'eau, cette méthode est la plus précise dans le cas des substances peu volatiles, pour les diverses raisons que nous avons indiquées plus haut (page 52).

Nous avons commencé par vérifier l'absence d'entrainement mécanique en soumettant au courant de vapeur d'eau, soit une solution fortement colorée de fuschine ou de permanganate, ou bien encore une solution de chlorure de baryum, ainsi que nous l'avons déjà exposé (page 55) et nous avons trouvé que l'entrainement vésiculaire, même pour la plus grande vitesse de passage de la vapeur ($1^m,7$ pour 100 gr.) était pratiquement négligeable puisque l'erreur absolue sur le coefficient de distillation K ne dépasse pas 5/1.000.000, ce qui se traduira dans le cas de l'acide borique, par une erreur relative de l'ordre du millième ; et nous ne prétendons pas avoir atteint une pareille précision, étant donné la grande difficulté du problème.

Nous avons ensuite garni notre barboteur avec trois kilogrammes de solution acétique environ N/10, afin de mesurer le degré de saturation de la vapeur par son passage à travers cette masse de solution d'un acide volatil et nous avons obtenu les résultats suivants.

Tableau VIII

Entrainement par la vapeur d'eau de l'acide acétique en solution aqueuse, afin de mesurer le degré de saturation de la vapeur pendant le barbotage dans la solution acétique

—:—

Poids de solution acétique : 3.000 grammes.

Titre de cette solution : 75 à 110 millimoles par kilogramme.

K *correspondant* : 0,700 ± 0,001.

D'après M. Jaulmes (Thèse Sciences Montpellier 1932, p. 40)

Durée de distillation de 100 grammes en minutes	K
1.7	0.665
1.8	0.668
1.8	0.678
2.1	0.671
2.2	0.676
3.3	0.693
3.4	0.685
4.6	0.681
4.7	0.678
4.8	0.691
4.8	0.694
5.1	0.686
6.2	0.680
10.9	0.695
10.9	0.689
12.6	0.688
18.0	0.676

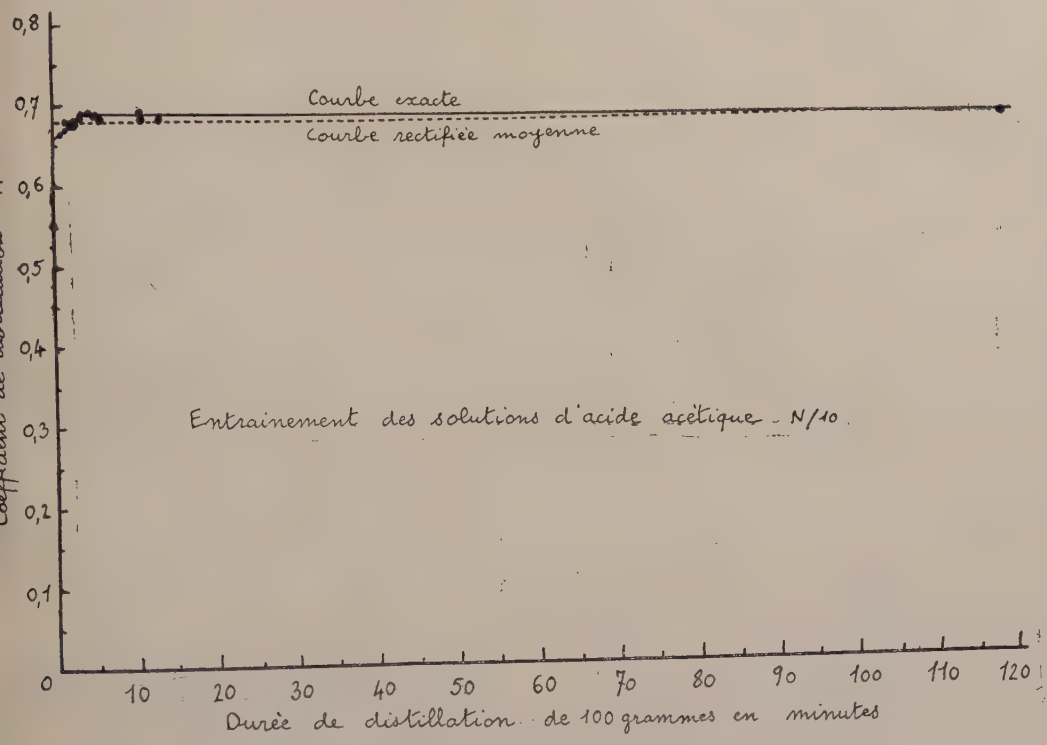


FIG. 7

Pour les durées de distillation inférieures à 5 minutes pour 100 grammes, la courbe est descendante parce que la vapeur circulant trop vite, en donnant des bulles trop grosses, se met incomplètement en équilibre avec la solution ; la courbe prolongée irait couper l'axe des ordonnées au point d'ordonnée 0,66, alors que la constante de volatilité de l'acide acétique est 0,70 en solution N/10.

Comme dans le cas des solutions boriques, nous avons mesuré ℵ par extrapolation graphique (ℵ est l'ordonnée de l'intersection de la courbe des variations de K en fonction de la durée, avec l'axe des ordonnées). Il semblerait qu'il faille multiplier par $\frac{0,70}{0,66} = 1,06$, toutes les ordonnées à l'origine ainsi détermi-

nées pour avoir la valeur idéale, χ correspondant à une vapeur en équilibre avec la solution, c'est-à-dire, saturée, et de composition non altérée par condensation partielle, mais il n'en est rien. En effet, les causes d'erreur habituelles qui éloignent *accidentellement* la composition de la vapeur sortant du barboteur de sa composition idéale (c'est-à-dire de la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide) ont dans le cas de l'acide acétique une importance très faible, à côté du fait de la non saturation de la vapeur, et les points figuratifs se placent suivant une courbe que l'on peut tracer au moins approximativement (courbe pleine). Au contraire, dans le cas de l'acide borique, ces causes accidentelles ont une importance *au moins* aussi grande que celle que nous étudions dans cette expérience préalable, aussi les points figuratifs des résultats expérimentaux se placent non plus sur une courbe, mais sur une bande que l'on extrapole de la façon la plus simple et la plus probable, *linéairement*, ce qui est une façon commode de prendre la moyenne des résultats d'expérience. Nous devons donc, dans le cas des solutions acétiques, nous contenter de faire une extrapolation rectiligne, c'est-à-dire de prendre une *moyenne* entre les résultats obtenus ici (courbe en petits traits). Le rapport par lequel il faut multiplier toutes les ordonnées à l'origine pour obtenir la valeur corrigée du fait de la saturation insuffisante de la vapeur, s'élève donc à $\frac{0,70}{0,68} = 1,03$ seulement, M. JAULMES (37) avait adopté, pour un appareil de construction semblable, le coefficient 1,02 (37 p. 150). *Pratiquement, cette correction est quelque peu inutile, car elle est inférieure à la précision des mesures.*

Cela fait, nous avons entrepris la distillation dans un courant de vapeur d'eau de solutions d'acide borique de diverses concentrations, et pour chacune de ces concentrations plusieurs expériences ont été faites. tous les résultats ont été réunis dans le tableau 9 ; chaque tableau élémentaire de ce dernier, contient les données numériques afférantes à des solutions de concentra-

tions très voisines classées par ordre croissant de durée de distillation d'un poids de 100 grammes de distillat. De cette façon, on construit facilement les courbes de variation de K en fonction de cette durée, qui permettront de connaître K par extrapolation graphique.

Tableau IX

Entrainement par la vapeur d'eau de l'acide borique en solution aqueuse

Poids de solution borique : 3.000 grammes

Titre de l'acide dans le liquide en millimoles par kilog.	Poids du distillat en grammes	Volume de solution alcaline utilisé pour le dosage en cm3	K	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne** du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition	
		Titre de cette solut. N/100			Heures	Minutes
29.8	894	13	0.0049	1.6		27
29.8	916	12	0.0044	1.6		39
29.7	914	12	0.0043	1.7		50
29.5	904	14	0.0052	1.7	5	10
29.4	948	13	0.0047	1.8	5	27
29.8	878	13	0.0049	1.8		8
29.6	923	13	0.0047	1.9	4	53
29.2	921	9.8	0.0036	2.0	1	28
29.2	895	11.4	0.0043	2.2	1	48
29.1	924	9.3	0.0035	2.2	2	19
29.5	841	9.0	0.0036	2.6		11
29.4	875	9.0	0.0035	2.6		33
29.5	877	13.3	0.0048	2.7		57
28.8	508	6.5	0.0044	4.3		33
28.6	518	6.5	0.0044	4.4	4	31
28.4	726	9.5	0.0046	4.5	5	20
28.2	506	5.4	0.0039	6.5	5	31
28.3	519	6.0	0.0041	6.9	4	56
28.5	545	7.0	0.0045	7.5		21
		N/100				
66.6	922	24	0.0039	1.6	1	38
66.5	1059	30	0.0042	1.7	1	54
66.4	1017	26	0.0038	1.7	2	11
66.8	1021	23	0.0034	1.7		34
66.7	908	22	0.0036	1.9	1	1
67.0	878	22	0.0037	1.9		8
66.9	947	24	0.0038	1.9		26
64.5	884	23	0.0040	2.6	4	19
64.8	806	18	0.0033	2.6		56
65.1	853	22	0.0039	2.7		34
65.4	838	19	0.0034	2.7		11
63.8	888	23	0.0040	2.8	5	9
64.2	888	23	0.0040	2.9	4	44
64.2	601	15	0.0039	3.8	1	43
64.5	504	12	0.0037	4.2		58
64.5	559	14	0.0039	4.3		36
62.1	436	12	0.0044	10.5	1	24
60.4	445	10	0.0037	10.8	6	25
61.6	503	14	0.0045	11.5	4	33
61.0	467	12	0.0042	12.6	5	32
62.7	402	9	0.0035	15.2		30

Titre de l'acide dans le liquide en millimoles par kilog.	Poids du distillat en grammes	Volume de solution alcaline utilisé pour le dosage en cm3	K	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne** du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition	
		Titre de cette solut. N/10			Heures	Minutes
130	1055	4.6	0.0032	1.9	2	13
131	933	3.9	0.0032	2.0	1	37
133	1040	4.3	0.0031	2.0		27
134	849	4.0	0.0035	2.0		8
129	1032	4.6	0.0034	2.1	2	33
132	1057	4.7	0.0034	2.2		49
132	964	4.2	0.0033	2.4	1	22
123	986	3.9	0.0032	2.9	6	20
124	874	3.4	0.0031	3.2	5	52
125	807	3.4	0.0033	3.5	1	9
125	857	3.3	0.0031	3.5		37
129	564	2.4	0.0033	3.9		29
129	510	2.3	0.0035	3.9		10
129	531	2.5	0.0036	4.0		49
129	443	1.9	0.0033	5.2	2	37
128	818	3.3	0.0031	5.6	2	2
129	535	2.4	0.0035	6.9	1	27
119	570	2.2	0.0032	10.0	7	16
122	365	1.6	0.0036	13.9		26
121	467	1.8	0.0032	15.2	1	26
		N/10				
289	1034	9.5	0.0031	2.4	1	18
292	928	8.9	0.0033	2.7		12
293	943	9.2	0.0033	2.7		37
288	881	8.6	0.0034	2.8	4	38
287	950	8.5	0.0031	2.9	5	12
284	828	7.9	0.0033	3.1	5	39
283	1029	9.5	0.0033	3.3	6	12
300	887	8.6	0.0033	4.4	5	18
305	675	7.3	0.0035	4.4	3	47
303	971	10.1	0.0034	4.8	4	25
291	261	2.0	0.0026	6.0		58
307	589	6.1	0.0034	6.6		51
309	464	4.1	0.0028	6.6		16
311	766	8.6	0.0036	6.8	5	28
314	763	9.5	0.0035	7.2	4	42
268	491	4.4	0.0033	18.8	1	19
261	438	4.3	0.0037	26.0	6	57
269	239	2.6	0.0040	36.0	3	3
262	242	2.1	0.0033	49.0	6	34
266	144	1.1	0.0029	74.0	4	41

Titre de l'acide dans le liquide en millimoles par kilog.	Poids du distillat en grammes	Volume de solution alcaline utilisé pour le dosage en cm3	K	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne** du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition	
		Titre de cette solut. N/10			Heures	Minutes
692	1001	23.3	0.0034	2.1	4	32
700	939	23.8	0.0036	2.6		12
708	1002	26.8	0.0038	2.6		38
708	998	27.6	0.0039	2.8	1	6
697	818	22.5	0.0039	2.8		36
688	1077	22.8	0.0031	3.8	5	22
680	935	24.0	0.0036	4.8	6	6
656	1021	23.9	.0036	5.0	5	43
662	907	21.4	0.0036	5.4	4	36
652	543	13.0	0.0037	5.5		50
673	844	20.9	0.0036	5.6	4	52
708	801	21.5	0.0038	8.4	5	34
		N/10				
1.063	556	23	0.0038	1.4		12
1.057	565	23	0.0038	1.4		36
1.061	529	22	0.0039	1.5		20
1.060	519	21	0.0038	1.5		28
1.050	142	4.8	0.0031	14.0		49
1.045	130	4.4	0.0032	15.0	1	9
		N/10				
1.670	831	55	0.0040	1.6		52
1.627	616	40	0.0040	1.6		26
1.623	619	40	0.0039	1.7		36
1.663	803	48	0.0036	1.7	1	6
1.630	600	40	0.0040	1.8		15
1.619	591	39	0.0040	1.9		47
1.594	215	10.7	0.0031	15	1	40
1.604	140	5.9	0.0026	17	1	11
		N/10				
2.099	528	45	0.0040	1.6		4
2.060	935	81	0.0042	1.7		51
2.090	561	48	0.0040	1.8		14
2.070	675	58	0.0041	1.8		37
2.082	642	55	0.0041	1.9		25
		N/10				
2.437	622	61	0.0040	1.7		27
2.441	666	64	0.0039	1.8		12
2.434	656	63	0.0039	1.8		37
2.430	598	56	0.0038	2.0		49
2.488	369	30	0.0032	7.6	2	22
2.496	442	38	0.0034	7.7	1	51
2.399	150	9.3	0.0026	19	1	15
2.411	160	9.3	0.0024	20		46
2.387	159	11.0	0.0029	20	1	47

Titre de l'acide dans le liquide en millimoles par kilog.	Poids du distillat en grammes	Volume de solution alcaline utilisé pour le dosage en cm3	K	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne** du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition	
		Titre de cette solut. N			Heures	Minutes
2.733	747	8.7	0.0042	1.7	1	26
2.754	775	8.6	0.0040	1.8	1	1
		N				
3.667	772	12.6	0.0044	1.7	3	50
3.689	787	13.4	0.0046	1.8		45
3.654	840	14.0	0.0046	1.8	4	7
3.724	1001	16.4	0.0046	1.8		9
3.706	1049	17.4	0.0045	1.8		27
3.678	711	12.0	0.0046	1.8	3	38
3.624	737	12.2	0.0045	2.0		39
3.614	728	12.2	0.0046	2.0		24
3.634	815	12.8	0.0043	2.1		8
3.578	853	14.4	0.0047	2.1	1	36
3.604	804	13.4	0.0046	2.3	1	4
3.532	746	11.6	0.0044	3.1	1	46
3.582	493	7.8	0.0044	4.5		33
3.560	504	7.8	0.0043	4.6	1	18
3.567	484	7.6	0.0044	4.7		55
3.325	533	7.6	0.0043	6.2		44
3.271	469	6.9	0.0045	6.4	1	16
3.274	499	7.0	0.0043	7.2	5	6
3.220	503	7.2	0.0044	7.4	6	18
		N				
4.320	1447	45.7	0.0043	1.5		20
4.453	381	8.3	0.0049	3.9		48
4.469	340	7.0	0.0046	4.4		18
4.461	329	7.0	0.0047	4.5		33
4.363	248	3.2	0.0029	12	1	37
4.388	210	2.4	0.0026	14		7
4.413	175	2.2	0.0028	14		39
		N				
4.840*	369	8.2	0.0046	4.0		50
Solntion	346	8.0	0.0048	4.3	1	5
saturée	308	6.8	0.0046	4.7		37
(avec pha-	209	5.2	0.0051	4.8	26	44
se solide)	299	7.0	0.0048	4.9	26	31

*Pour mesurer le titre de la solution saturée bouillante nous avons placé 31 grammes d'acide borique dans un erlenmeyer de 250 cc. taré avec 115 gr. d'eau et nous avons fait bouillir la solution jusqu'à l'apparition des premiers cristaux La fiole immédiatement bouchée est refroidie sous un courant d'eau et pesée. On a ainsi trouvé 102 gr. 75 de poids total eau + acide borique. L'expérience plusieurs fois répétée a conduit au même résultat à 0 gr. 30 près. 20 cc. de la dilution à 1 litre de toute cette solution ont nécessité 9 cc 95 de soude N, la solution saturée contient donc 4.840 millimoles d'acide borique pour 1000 gr.

**Calculée à partir du début de l'ébullition de la solution au milieu du temps de distillation de la fraction.

Mais avons-nous le droit d'appliquer à l'étude des solutions boriques cette méthode d'extrapolation, qui a donné de bons résultats à son auteur, dans le cas d'un assez grand nombre d'acides pour l'élimination graphique des causes d'altération de la composition de la vapeur?

MM. Banchi et Giannotti (23) ont en effet indiqué que le maintien préalable de la solution borique à l'ébullition faisait *varier* la concentration de l'acide borique dans la vapeur. Quand on fait varier la vitesse de distillation, on fait généralement varier la durée préalable de maintien à l'ébullition de la solution émétrice de la vapeur, au moins pour les dernières portions du distillat, il faut donc éviter de faire varier simultanément ces deux variables indépendantes : la vitesse de distillation (ou son inverse la durée de distillation d'un poids constant de distillat) et la durée préalable de maintien à l'ébullition du liquide générateur. Aussi avons-nous également noté sur ce tableau le temps qui s'est écoulé entre le moment où la distillation a été portée à l'ébullition et celui où a eu lieu la distillation de la fraction (plus exactement le milieu du temps pendant lequel cette fraction a distillé).

On peut voir qu'il n'y a aucune relation de cause à effet entre la durée du maintien préalable de la solution à l'ébullition et la valeur de K, en effet, pour une même vitesse de distillation, tantôt K augmente avec cette durée de maintien préalable et tantôt diminue ; et si l'on fait la moyenne des valeurs de K pour les grandes durées de maintien préalable et pour les courtes durées, on obtient des nombres identiques.

D'ailleurs MM. Banchi et Giannotti (23, p. 280) ont constaté que, après 3 heures d'ébullition à reflux, la quantité d'acide distillé était bien plus faible (de 2 à 4 fois moins) qu'avant cette ébullition et devenait *indépendante de la concentration* de l'acide dans le liquide (titre constant dans la vapeur de 0,15 $^{0}/_{00}$), rien de semblable ne peut être mis en évidence dans nos résultats. Quelle que soit la durée préalable de l'ébullition (de 10^{m} à 26 heures) nous avons toujours trouvé que la quantité d'acide borique passée dans la vapeur dépendait de la teneur en acide du

liquide, le rapport de ces deux quantités augmentant même avec le titre.

D'ailleurs, comment pourrait-on expliquer cette indépendance de la composition de la vapeur d'avec la composition globale du liquide? En général on constate ce phénomène dans la distillation d'un mélange de deux liquides non miscibles, mais on ne peut admettre que, après quelques heures d'ébullition, l'acide borique devienne beaucoup moins soluble dans l'eau, et se sépare en partie de sa solution, ceci n'a jamais été constaté et nous ne l'avons jamais observé. Il faudrait donc admettre que l'acide borique n'est volatil en solution que sous une certaine forme moléculaire plus ou moins hydratée et que cette forme qui existe en quantité proportionnelle à la concentration globale dans les solutions qui viennent d'être portées à l'ébullition, diminue dès cet instant pour rester à partir d'un certain moment en quantité fixe et indépendante de la concentration globale. Un tel fait, bien que surprenant, n'est pas impossible et l'on devrait se rallier à cette hypothèse, si nos résultats n'étaient en contradition formelle avec ceux de nos devanciers. Comment donc expliquer cette divergence? c'est ce que nous examinerons un peu plus loin (chapitre : Comparaison de nos résultats à ceux de nos prédécesseurs).

Etant donné que nous avons constaté que la composition de la vapeur émise par une solution borique est indépendante de la durée préalable de maintien à la température de l'ébullition, nous pouvons considérer comme applicable, la méthode d'extrapolation de M. Jaulmes (37) et déterminer ainsi la constante de volatilité χ de cet acide à diverses concentrations. Comme dans notre appareil la condensation est relativement très faible, la courbe des variations de K en fonction de la durée de distillation est peu inclinée sur l'horizontale, surtout pour les solutions diluées qui bouillent au voisinage de 100°, température de l'enceinte où se trouve le barboteur, aussi χ est connu avec la même approximation que K, cette façon de procéder permet de plus de faire la moyenne graphique entre les diverses valeurs de K.

Voici trois exemples de ces courbes :

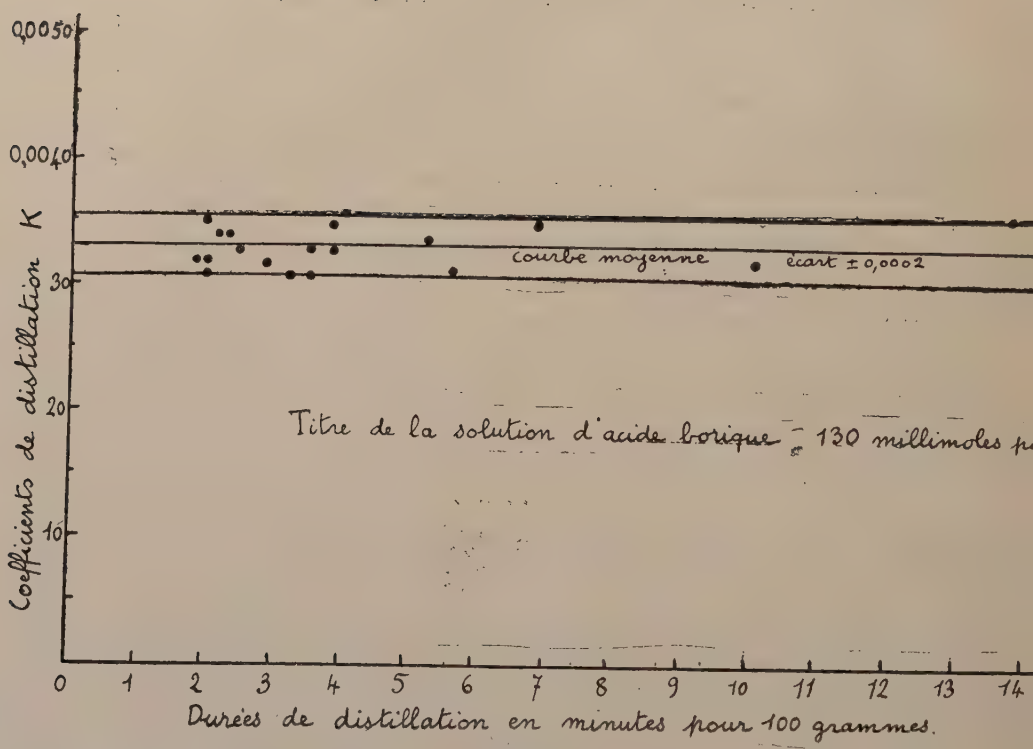

0,0050
0,0040
30
20
10
Coefficients de distillation K
courbe moyenne
écart ± 0,0002
Titre de la solution d'acide borique = 130 millimoles p
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Durées de distillation en minutes pour 100 grammes.

FIG. 8

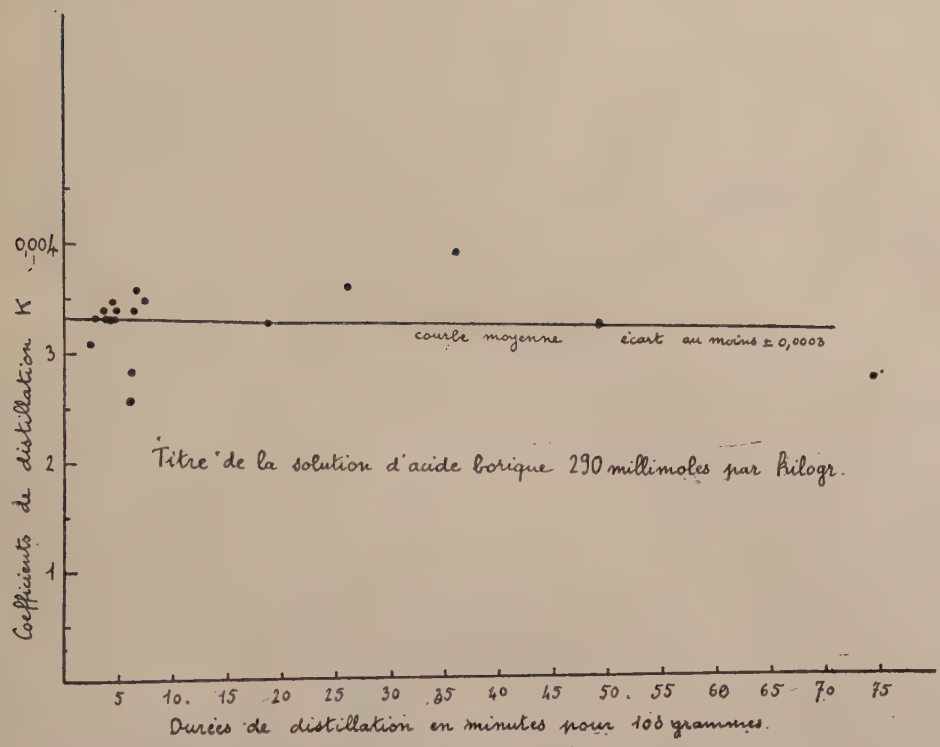

0,004
3
2
1
Coefficients de distillation K
courbe moyenne
écart au moins ± 0,0003
Titre de la solution d'acide borique 290 millimoles par kilogr.
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
Durées de distillation en minutes pour 100 grammes.

FIG. 9

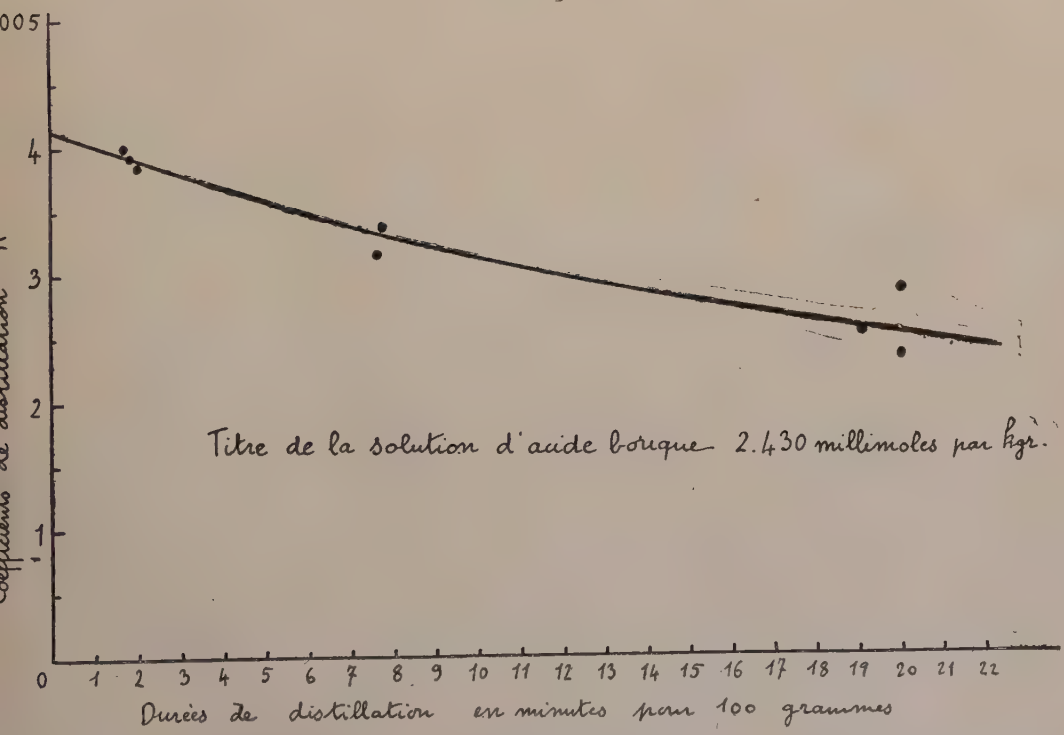

005
4
3
2
1
0
Titre de la solution d'acide borique 2.430 millimoles par kgr.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
Durées de distillation en minutes pour 100 grammes

FIG. 10

Nous ne pouvons donner ici les courbes relatives à toutes les concentrations étudiées, le lecteur pourra s'il le désire les construire facilement en utilisant les données du tableau 9.

Les valeurs ainsi obtenues ont été inscrites dans le tableau 10.

Tableau X

Valeurs de χ déduites par extrapolation graphique des valeurs de K

(ordonnées à l'origine des courbes de variation de K en fonction de la durée de distillation d'un poids unité).

Valeurs de $\lambda = \mu$ et γ déduites de χ par le calcul.

Titre moyen de l'acide dans le liquide		χ	χ corrigé de 3 o/o (page 75)	μ	ν	Approximation probable avec laquelle ces valeurs sont connues
en millimoles par kilogramme	en grammes par gramme					
29	0.0018	0.0045	0.0046	0.0046	0.0046	± 0.0008
66	0.0041	0.0038	0.0039	0.0039	0.0039	± 0.0004
130	0.0081	0.0033	0.0034	0.0034	0.0034	± 0.0003
290	0.0180	0.0033	0.0034	0.0033	0.0034	± 0.0003
700	0.0435	0.0037	0.0038	0.0036	0.0037	± 0.0003
1.050	0.065	0.0038	0.0039	0.0036	0.0037	± 0.0002
1.660	0.103	0.0040	0.0041	0.0037	0.0038	± 0.0002
2.080	0.129	0.0042	0.0043	0.0038	0.0039	± 0.0002
2.430	0.151	0.0041	0.0042	0.0036	0.0038	± 0.0002
2.740	0.170	0.0042	0.0043	0.0036	0.0038	± 0.0002
3.650	0.226	0.0046	0.0047	0.0037	0.0040	± 0.0002
4.420	0.274	0.0050	0.0051	0.0037	0.0041	± 0.0003
4.840	0.300	0.0050	0.0051	0.0036	0.0040	± 0.0003
Solution saturée						

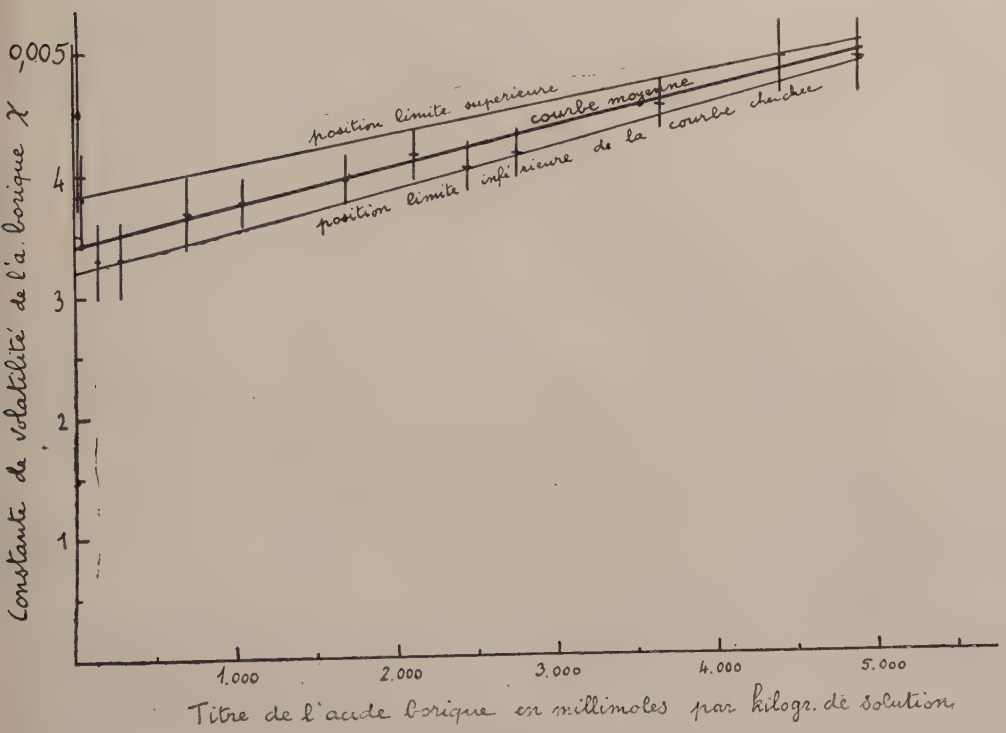


FIG. 11

Les constantes χ ont été corrigées de 3 % pour tenir compte de l'état de non saturation de la vapeur après le barbotage dans les 3.000 grammes de solution borique, conformément à ce que nous avions dit précédemment (page 64). Ces valeurs correspondent au rapport entre les titres en acide borique de la vapeur et de la solution en ébullition, et comme les ions ne sont pas volatils, cette « constante de volatilité » ne sera constante que si elle est corrigée de l'ionisation ; autrement dit, il faut calculer une constante λ, rapport entre le titre en acide borique de la vapeur, et le titre de l'acide borique non ionisé contenu dans le liquide en ébullition (M. JAULMES p. 41). Or l'acide borique étant un acide faible, cette ionisation est extrêmement faible et négligeable, donc on peut écrire sans erreur dans ce cas $\chi = \lambda$.

$\chi = \lambda$ augmente nettement avec la concentration. Si pour calculer ce rapport nous exprimons les richesses en acide de la vapeur et du liquide, non plus en grammes d'acide par gramme de mélange, mais en grammes d'acide par gramme d'eau, le rapport prend une valeur différente de μ, et μ. et χ sont unis par la relation :

$$\mu = \chi \frac{1 - t}{1 - t\chi}$$

Ce calcul est fait dans la thèse de M. JAULMES p. 43. *Les valeurs ainsi obtenues pour μ sont invariables avec le titre de la solution.*

On doit également calculer une autre constante appelée γ par M. JAULMES (37), c'est le rapport entre les titres moléculaires de l'acide dans la vapeur et dans le liquide, concentrations exprimées en molécules d'acide pour une molécule de mélange.

γ est uni à μ par la relation suivante également établie dans la thèse de M. JAULMES p. 44.

$$\gamma = \mu \frac{1 + t\,(R - 1)}{1 + t\,(R\mu - 1)}$$

où R est le rapport entre les poids moléculaires de l'eau et de l'acide borique.

$$R = \frac{18}{62}$$

La constante γ, ainsi déterminée, *croit légèrement avec la richesse en acide borique de la solution* (tableau 10). Or, d'après LINEBARGER-ZAWIDSKI (27), *à température constante*, la pression partielle de chaque constituant d'un mélange de corps volatils formant une solution idéale * est proportionnelle au rapport moléculaire des corps dans le mélange. La pression partielle de l'acide borique est bien proportionnelle à sa proportion molé-

* C'est-à-dire formée de molécules non dissociées, et constituée par un mélange homogène de deux espèces moléculaires
Note page 132.

culaire dans la vapeur puisque la pression totale est constante (toutes nos distillations ont été faites sous la pression atmosphérique). γ devrait être indépendant du titre de l'acide dans le liquide, si les solutions d'acide borique étaient des solutions idéales et *si elles bouillaient à une température constante* lorsque le titre varie, or cette température d'ébullition varie de 100° à 103°2, lorsque le titre va de 0 à la saturation (4,84 N). Il n'est donc pas surprenant que γ augmente avec le titre, les constantes de volatilité augmentant toujours avec la température. Si nous savions de combien elle augmente par degré de température, nous pourrions effectuer la correction convenable, mais nous n'avons pu distiller à la vapeur les solutions boriques sous une pression autre que la pression atmosphérique, l'appareillage nécessaire à cette opération délicate n'étant pas encore construit. Mais comme l'écart de température entre 100° et 103°2 est faible et surtout que γ varie peu (de 0,0036 à 0,0040), on peut dire que l'acide forme avec l'eau une « solution idéale », c'est-à-dire qu'*il n'existe en solution dans l'eau que sous une seule forme moléculaire*, que la solution soit diluée ou concentrée.

Ceci indique qu'il existe sans doute sous la forme monomoléculaire BO^3H^3 ou BO^2H avec ou sans eau de solvatisation, ce qui concorde avec les mesures cryoscopiques de KAHLENBERG et SCHREINER (32), et l'étude du coefficient de partage de l'acide borique entre l'eau et l'alcool amylique dûe à ABEGG (33) et AUERBACH (34), mais est contraire à la conclusion que SKIRROW (26) a tiré de l'étude de la distillation de l'acide borique et à l'opinion de WALDEN (31) fondée sur des mesures de conductibilité des solutions de métaborate et de tetraborate, il n'est d'ailleurs pas évident que l'on doive superposer à l'acide borique les résultats d'une étude des borates.

II. DISTILLATION SIMPLE

Les résultats précédents ont été obtenus par une méthode dont nous connaissions l'exactitude, mais nous avons voulu leur

apporter la confirmation que donne une méthode différente bien que moins précise.

La distillation simple dans un ballon de un litre maintenu dans une enceinte à 100° telle que nous l'avons décrit plus haut (page 50) ne donne pas des résultats aussi précis que l'entrainement par la vapeur d'eau, lorsque la substance dissoute est peu volatile pour les raisons que nous avons déjà invoquées (page 52) La condensation légère de la vapeur sur le col du ballon de distillation a une action plus nette, l'extrapolation sera donc encore plus nécessaire pour connaître χ. Une autre difficulté surgit ici, et qui est dûe à la variation continue de la concentration de l'acide dans la solution, or K et χ varient avec cette concentration, il faudrait donc, faire toute une série de courbes d'extrapolation pour autant d'intervalles de concentrations, après avoir groupé les résultats des diverses fractions de l'ensemble des distillations par concentrations semblables.

Nous avons pensé qu'il était beaucoup plus simple de calculer pour chaque fraction le rapport M, rapport de la concentration de l'acide dans le distillat à la concentration de l'acide dans le liquide initial, ces concentrations étant exprimées en grammes d'acide par gramme d'eau. Ce coefficient M correspond à la constante μ, dèjà calculée à partir des valeurs χ obtenues par la méthode d'entraînement à la vapeur. Nous avions vu que μ est constant et indépendant du titre, M sera donc lui aussi indépendant du titre et on pourra construire la courbe d'extrapolation des valeurs de M en fonction de la durée de distillation, ce qui nous donnera la valeur μ, obtenue par distillation.

Par ce procédé nous ne pouvons évidemment pas vérifier la fixité de μ, mais les variations de μ avec le titre, sont bien inférieures aux variations accidentelles de M et de K, d'une distillation à l'autre, il ne faut donc pas le regretter et nous nous contenterons de chercher quel est l'*ordre de grandeur de μ mesuré par distillation*. On peut voir sur le tableau 11 que l'on ne peut espérer mieux : K, pour des solutions de titre très voisin, pour des durées égales de maintien à 100° et pour des vitesses de

distillation presque égales, varie d'une opération à l'autre. Dans la partie 1 ,du tableau 11, K = 0,0031 pour une solution contenant 1.017 millimoles d'acide borique par kilogramme, tandis que dans la partie 5 : K = 0,0023 pour une solution de titre 1,045, autre exemple, pour la solution à 2.512 millimoles par kilogramme (partie 2) K = 0,0035, tandis que K = 0,0030 pour la solution à 2.480 millimoles par kilogramme (3) et 0,0042 pour la solution à 2.569 millimoles par kilogramme (4).

Tableau XI

Distillation simple des solutions d'acide borique dans l'appareil et suivant la technique décrite page 50

Chaque petit tableau correspond à une seule distillation.

Titre moyen de l'acide dans le ballon en millimoles par kilog.	Poids moyen de solution dans le ballon en grammes	Température d'ébullition de la solution borique	Titre de l'acide dans le distillat en millimoles par kilog.	K	M	Durée de distillation de 100 grammes en minutes	Durée moyenne du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition en minutes
924	553	101°.0	2.9	0.0031	0.0029	9.7	22
971	526	101°.2	2.4	0.0025	0.0023	12.0	25
1.017	502	101°.4	3.2	0.0031	0.0029	13.8	28
1.084	471	101°.6	4.1	0.0038	0.0035	12.1	32
1.195	427	101°.8	3.9	0.0033	0.0030	10.9	37
1.339	381	101°.8	4.0	0.0030	0.0027	10.6	42
1.584	322	101°.8	4.9	0.0031	0.0028	10.2	47
1.734	583	101°.7	5.2	0.0030	0.0027	9.8	18
1.815	557	101°.8	4.6	0.0025	0.0022	9.3	22
1.907	529	102°.0	6.0	0.0031	0.0028	13.0	25
2.045	494	102°.2	6.4	0.0031	0.0027	10.4	28
2.270	445	102°.4	7.4	0.0032	0.0028	10.2	33
2.512	402	102°.6	8.7	0.0035	0.0029	10.6	38
2.480	596	102°.4	7.4	0.0030	0.0025	12.1	25
2.615	566	102°.5	8.2	0.0031	0.0026	13.5	29
2.814	525	102°.6	9.6	0.0034	0.0028	11.6	34
3.052	484	102°.8	10.8	0.0035	0.0029	13.1	39
3.311	446	103°.0	11.7	0.0035	0.0028	13.1	44
3.618	408	103°.2	13.0	0.0036	0.0028	16.1	48
1.966	624	101°.1	6.9	0.0035	0.0031	10.2	19
2.058	596	101°.2	7.5	0.0036	0.0032	10.3	22
2.163	567	101°.8	9.3	0.0043	0.0037	10.3	25
2.322	528	102°.0	9.6	0.0041	0.0035	10.0	30
2.569	477	102°.2	10.9	0.0042	0.0036	9.8	35
2.796	438	102°.6	10.7	0.0036	0.0030	14.0	40
3.046	402	102°.8	13.9	0.0038	0.0031	13.9	45
1.045	497	101°.4	2.4	0.0023	0.0021	12.0	25
1.102	470	101°.4	2.7	0.0024	0.0023	13.5	28
1.199	432	101°.4	2.8	0.0023	0.0022	12.9	33
1.319	393	101°.6	3.3	0.0025	0.0023	12.9	38
1.501	345	101°.8	4.0	0.0027	0.0024	10.9	41

Titre moyen de l'acide dans le ballon en millimoles par kilog.	Poids moyen de solution dans le ballon en grammes	Température d'ébullition de la solution borique	Titre de l'acide dans le distillat en millimoles par kilog.	K	M	Durée de distillation de 100 grammes en minutes	Durée moyenne du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition en minutes
1.759	487	101°.6	3.1	0.0018	0.0016	31	25
1.818	471	101°.7	3.1	0.0017	0.0015	31	30
1.903	450	101°.8	3.2	0.0017	0.0015	32	35
2.024	423	101°.8	3.4	0.0017	0.0015	27	43
1.236	508	101°.2	2.8	0.0023	0.0021	16	20
1.643	382	101°.6	4.1	0.0025	0.0022	16	35
1.884	333	101°.8	4.4	0.0023	0.0021	16	43
2.256	278	102°.0	5.5	0.0024	0.0021	16	52
2.875	218	102°.2	7.3	0.0025	0.0021	16	62
1.057	534	101°.3	2.2	0.0021	0.0019	47	20
1.235	457	101°.4	1.4	0.0011	0.0010	47	25
1.297	435	101°.4	1.8	0.0014	0.0013	45	35
1.376	411	101°.6	2.3	0.0016	0.0014	45	46
1.481	381	101°.6	2.8	0.0019	0.0017	46	59
1.621	348	101°.8	3.2	0.0020	0.0018	44	74
977	614	101°.3	2.3	0.0023	0.0022	46	21
1.108	540	101°.4	1.9	0.0017	0.0016	46	26
1.166	515	101°.4	2.3	0.0020	0.0018	46	38
1.241	483	101°.4	2.2	0.0018	0.0016	42	50
1.335	449	101°.4	3.3	0.0025	0.0024	45	65
1.441	416	101°.5	2.8	0.0020	0.0018	47	70
3.768	674	103°.2	11.7	0.0031	0.0024	8.8	22
3.961	641	103°.4	13.2	0.0033	0.0025	9.6	25
4.246	598	103°.6	15.4	0.0036	0.0027	9.2	29
4.650	545	103°.8	17.6	0.0036	0.0025	9.8	44
4.840 s. s.	489	104°.2	20.3	0.0042	0.0029	8.4	49
»	430	104°.2	20.5	0.0042	0.0029	8.4	54
»	368	104°.2	23.3	0.0048	0.0033	9.2	59
4.279	679	103°.2	19.0	0.0044	0.0033	7.6	22
4.524	642	103°.8	21.5	0.0047	0.0033	8.3	25
4.848	599	104°.1	22.1	0.0046	0.0032	9.7	29
4.840 s. s.	542	104°.2	25.1	0.0052	0.0037	8.0	34
»	482	104°.2	25.7	0.0053	0.0038	9.8	39
»	415	104°.2	25.7	0.0053	0.0038	8.2	45
»	358	103°.8	25.6	0.0053	0.0038	7.3	50

Titre moyen de l'acide dans le ballon en millimoles par kilog.	Poids moyen de solution dans le ballon en grammes	Température d'ébullition de la solution borique	Titre de l'acide dans le distillat en millimoles par kilog.	K	M	Durée de distillation de 100 grammes en minutes	Durée moyenne du maintien préalable de la solution borique à la température d'ébullition en minutes
4.087	658	103°.4	12.5	0.0030	0.0023	12	261
4.263	626	104°.0	20.0	0.0047	0.0034	7.8	265
4.642	579	104°.4	23.2	0.0051	0.0036	7.1	268
4.840 s. s.	513	104°.8	27.6	0.0057	0.0040	6.6	273
»	444	105°.0	27.4	0.0056	0.0039	7.0	278
»	364	105°.0	27.8	0.0057	0.0040	6.0	283
S. S.	606	104°.0	16.0	0.0033	0.0023	11.0	25
»	561	104°.0	19.5	0.0040	0.0027	13.0	31
»	520	104°.0	20.8	0.0043	0.0030	14.0	36
»	480	104°.0	21.0	0.0043	0.0030	13.0	42
»	426	104°.0	20.8	0.0043	0.0030	13.0	50
»	362	104°.0	20.8	0.0043	0.0030	13.0	58
S. S.	490	104°.0	21.5	0.0044	0.0031	6.5	260
»	442	104°.2	25.9	0.0053	0.0037	6.1	245
»	393	104°.2	25.9	0.0053	0.0037	6.2	248
»	341	104°.0	27.1	0.0056	0.0040	7.3	251
S. S.	580	103°.6	16.8	0.0035	0.0024	24	25
»	526	103°.8	16.8	0.0035	0.0024	24	33
»	498	104°.0	14.0	0.0029	0.0020	26	44
»	467	104°.0	14.8	0.0030	0.0021	25	48
»	389	103°.8	13.2	0.0027	0.0019	18	67
»	319	103°.6	16.4	0.0034	0.0023	17	80

Remarque. — Les températures des solutions saturées indiquées sur ce tableau sont supérieures à la température d'ébullition indiquée par GERLACH (38) pour cette même solution, car il y a une légère surchauffe que la petite quantité de ponce en poudre ajoutée à la solution ne suffit pas à éviter.

La température de la vapeur était de 103°2, très voisine de celle de GERLACH : 103°12.

Dans la figure suivante nous avons réuni tous les résultats indiqués dans le tableau II. en réservant les points noirs pour

les solutions ayant été portées préalablement à l'ébullition un temps inférieur à 40 minutes, et les points blancs pour les autres cas. Là aussi, nous voyons la non dépendance de la quantité d'acide distillé et de la durée préalable de maintien à la température de l'ébullition, contrairement à l'opinion de MM. BANCHI et GIANNOTTI (23).

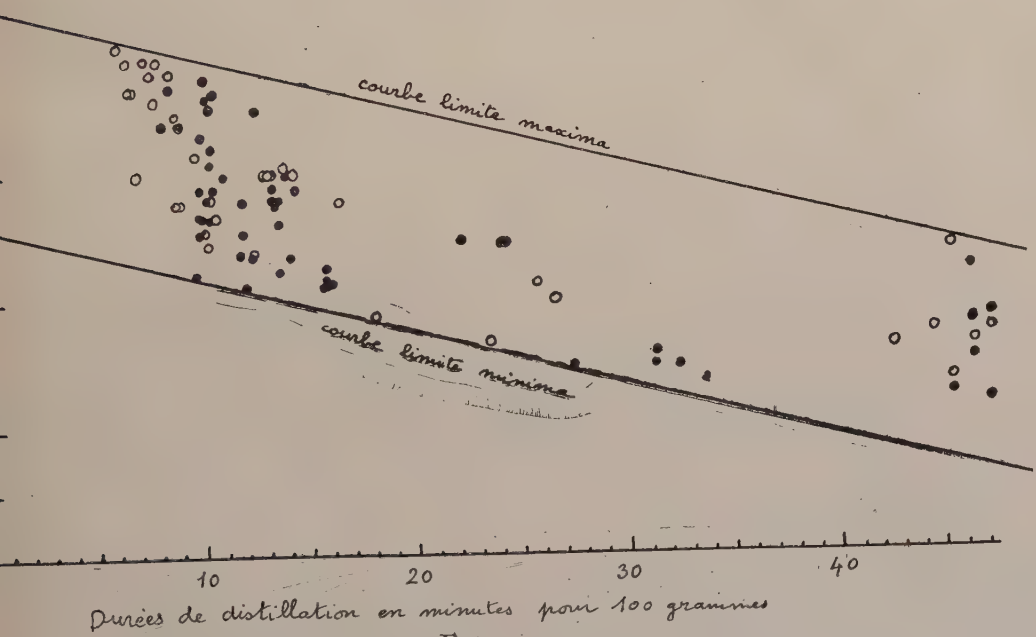


FIG. 12

Le lecteur peut se rendre compte d'après ces graphiques, que la précision des mesures n'est pas grande, μ déterminé par extrapolation graphique est égal à 0,0035 ± 0,0010, soit une approximation de 30 % ; l'entraînement par la vapeur d'eau nous avait donné μ = 0,0036 ± 0,0002 soit une approximation de 6 %, c'est-à-dire cinq fois meilleure.

COMPARAISON DE NOS RÉSULTATS A CEUX DE NOS PRÉDECESSEURS

Les résultats obtenus dans notre étude ne s'accordent avec aucun de ceux obtenus par nos prédécesseurs, il en est de même des résultats de nos prédécesseurs immédiats vis à vis de ceux qui les ont devancés. A part quelques points particuliers, toutes les publications se contredisent. Nous avons de bonnes raisons de penser que nos résultats sont plus sûrs que les précédents, car notre méthode expérimentale et notre outillage n'ont pas été improvisés, mais ont déjà fait leurs preuves dans la détermination de la constante de volatilité de nombreux acides, après avoir été soumis à un contrôle rigoureux. A part Skirrow (26), les différents auteurs ont utilisé des méthodes soit non décrites (Nasini et Ageno (22)), soit improvisées (Banchi et Giannotti (23)). Il aurait été intéressant de répéter les expériences de ces derniers auteurs avec un appareil identique au leur, que nous aurions modifié, pièce par pièce, pour voir d'où provenaient les divergences dans les résultats, mais certains détails manquent pour faire cette reproduction expérimentale. L'appareil de ces auteurs se compose d'un ballon contenant la solution à distiller, entièrement plongé dans un bain liquide destiné à le chauffer

suffisamment pour amener le liquide intérieur à l'ébullition. La vapeur ,au sortir de ce ballon, passe dans une colonne à pointes, entourée d'un manchon parcouru par de la vapeur d'eau surchauffée, la vapeur est ensuite condensée. Sur la figure représentant cet appareil (voir page 36) MM. Banchi et Giannotti (23) ont placé dans la douille de la colonne, une garniture de coton de verre, mais cette introduction n'est pas spécifiée dans le texte, sans doute parce que quelques lignes auparavant ces auteurs ont mentionné l'emploi, dans un premier montage, d'un long tube rempli de ce corps, et qui présentait l'inconvénient d'être trop long, de sorte que l'on ne sait au juste si, oui ou non, ils ont mis du coton de verre dans l'appareil, c'est du moins probable.

Une autre lacune est celle-ci : la *température* et la vitesse du courant de vapeur d'eau surchauffée n'a pas été spécifiée, cela est regrettable, car la chaleur spécifique d'une vapeur, celle de la vapeur d'eau elle-même, est faible, et sa température s'abaisse rapidement, cependant, les auteurs affirment n'avoir eu aucune condensation dans cette colonne, or la douille de la colonne, qui suit le ballon, n'est pas protégée contre le refroidissement, et le coude qui se trouve à la partie supérieure, bien que calorifugé, peut voir se produire une condensation. Nous nous sommes rendus compte de ce danger en essayant de reproduire cet appareil, et en faisant passer dans le manchon, non plus de la vapeur d'eau plus ou moins surchauffée; mais une vapeur ($HCL+H^2O$) dont le point de rosée est de 110° (mélange de Roscoë), cependant la condensation est apparue, légère mais nette, à l'entrée comme à la sortie de la colonne, et la quantité d'acide borique distillé dans cet appareil, s'est trouvée réduite au 1/3 : la plus légère condensation suffit à arrêter une forte proportion d'un corps peu volatil. Mais cette colonne est-elle utile? Elle est destinée à arrêter les entrainements mécaniques ; ceux-ci existent, ou n'existent pas : s'ils n'existent pas la colonne est inutile, s'ils existent les particules entrainées vont se déposer sur les parois de la colonne et se mettront à la température du verre ; celle-ci

sera supérieure à la température de la vapeur borique, si la vapeur d'eau qui circule est vraiment surchauffée, ces particules riches en acide borique ont donc tendance à se vaporiser, et cette vapeur très riche en acide borique va souiller la vapeur qui la traverse. L'emploi d'une colonne rectificatrice est donc dangereux, car, si la vapeur d'eau qui l'entoure n'est pas suffisamment surchauffée, l'acide borique vaporisé s'y condense, si au contraire elle est trop chauffée, la colonne ne sert à rien, le « juste milieu » est *pratiquement impossible* à obtenir.

Une troisième lacune est le manque d'indication des températures d'ébullition de la solution borique et du bain. MM. Banchi et Giannotti (23) ont bien remarqué que si on élève la température du bain de 25° au-dessus de la température d'ébullition de la solution borique, on augmente de 1,5 à 5 fois plus la quantité d'acide borique du distillat, mais ils ont seulement indiqué que la différence entre les deux températures suffisante pour permettre l'ébullition dans le ballon, était de « quelques degrés ». Les vitesses de distillation ne sont pas non plus indiquées, comment donc répéter des expériences aussi incomplètement décrites? Nous nous sommes contentés de montrer méthodiquement les défauts de l'appareil des auteurs italiens.

Le mode de chauffage par introduction dans un thermostat est à proscrire, ceci a été montré par M. Jaulmes (37), en effet la pellicule liquide qui tapisse la partie du ballon non recouverte par le liquide, se vaporise bien plus rapidement que la masse du liquide, en émettant une vapeur riche en acide, qui vient souiller la vapeur émise par le liquide. On évite il est vrai toute condensation de la vapeur, mais on la souille avec une vapeur trop riche, si bien que l'on trouvera des quantités d'acide beaucoup trop fortes dans le distillat. C'est ce qu'a trouvé M. Jaulmes (37, p. 21) en étudiant la distillation des solutions d'acide lactique, corps également peu volatil (quoique deux fois plus que l'acide borique). Ce fait se révèle dans les diverses expériences faites avec le simple appareil ci-dessous.

Le bain liquide est une solution de chlorure de calcium d'une

concentration calculée pour que le point d'ébullition ait la valeur désirée. Un ballon retourné plein d'eau maintient le volume et la concentration constants, malgré l'évaporation, la température du bain est donc constante.

Le ballon (400 cm³, en pyrèx) est en communication avec le réfrigérant par une ouverture spéciale percée dans la paroi, et le tube recourbé est garni de pointes pour empêcher un entrainement mécanique, d'ailleurs impossible étant donnée la faible vitesse de distillation.

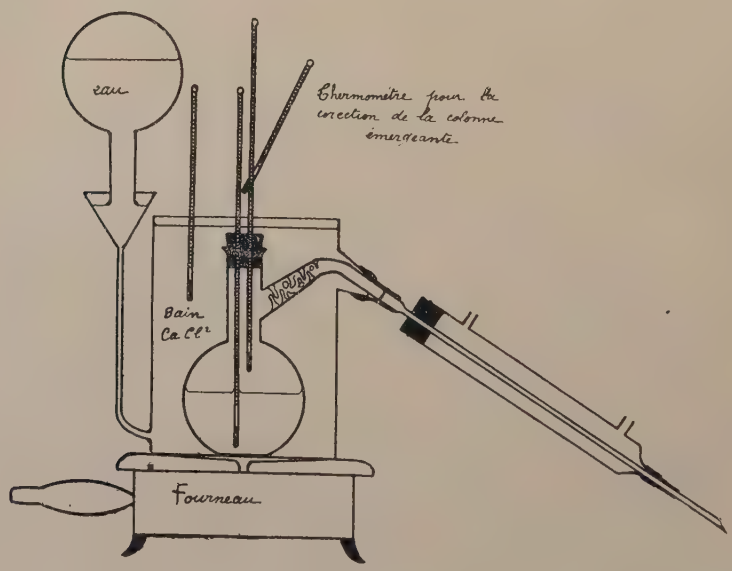


FIG. 13

Tableau XII

Résultats obtenus en employant un appareil entièrement plongé dans un thermostat liquide ($CaCl^2$ dissous)

(*Appareil décrit page* 88, *fig.* 13)

Température extérieure bain	Température intérieure liquide	Température intérieure vapeur	Poids de liquide dans le ballon	Concentration en millimoles par kilogramme du liquide	Concentration en millimoles par kilogramme du distillat	K	Durée de distillation de 100 grammes en minutes	Durée moyenne de maintien préalable de la solution à l'ébullition en minutes
Poids initial de solution : 273 gr.						16 gr. 2 BO^3H^3 236 gr. 8 H^2O		
127°	102°.5	109°.0	251.0	1.042	14.0	0.0134	22	3
—	102°.5	109°.6	214.6	1.220	17.2	0.0142	17	9
—	103°	113°.8	189.3	1.379	20.8	0.0151	23	14
—	103°	115°.2	161.9	1.605	24.8	0.0154	24	20
—	103°	116°.8	123.2	2.107	32.5	0.0154	33	28
—	103°.2	118°.8	93.1	2.774	43.9	0.0158	27	37
Poids initial de solution : 252 gr.						13 gr. 8 BO^3H^3 238 gr. 2 H^2O		
119°	101°	106°	231.0	959	15.5	0.0141	25	13
121°	101°	107°	119.3	1.111	14.5	0.0130	23	17
—	101°.2	108°.6	178.2	1.241	17.1	0.0138	23	23
—	101°.2	109°.4	152.9	1.440	22.8	0.0158	27	31
—	101°.4	111°.4	124	1.771	27.1	0.0153	28	40
—	101°.6	113°.4	90.2	2.427	42.6	0.0175	25	50
Poids initial de solution : 214 gr.						11 gr. 7 BO^3H^3 229 gr. 3 H^2O		
110°	103°	103°	204	925	14.7	0.0160	45	4
—	103°	103°.2	187.60	1.006	15.5	0.0154	41	11
—	103°.5	104°.8	175.75	1.067	16.5	0.0155	45	16
—	104°	105°.6	161.55	1.166	18.9	0.0162	47	22
—	104°	106°	146.00	1.283	21.1	0.0164	57	30
—	104°.5	106°.8	129.92	1.439	24.4	0.0169	55	39
Poids initial de solution : 231 gr. 8						15 gr. 2 BO^3H^3 216 gr. 6 H^2O		
105°	101°.2	100°.6	228.6	1.067	16.9	0.0158	135	5
—	101°.7	100°.8	222.2	1.100	16.1	0.0146	133	14
—	101°.9	101°	216.2	1.130	15.5	0.0137	133	18
—	101°.8	101°.4	209.7	1.162	15.2	0.0131	142	31
—	102°.0	101°.6	202.4	1.208	14.8	0.0122	142	41
—	102°.0	102°	195.3	1.251	14.8	0.0118	142	51
—	102°.1	102°.2	188.2	1.297	14.8	0.0114	171	62
Poids initial de solution : 250 gr. 3						13 gr, 5 BO^3H^3 236 gr. 8 H^2O		
104°	100°.1	100°.8	244	893	27.2	0.0304	251	9
—	100°.5	100°.8	235	926	12.2	0.0132	263	25
—	100°.5	101°.0	229	950	11.2	0.0118	344	43
—	101°.0	101°.2	222	980	15.3	0.0752	340	68
—	101°.0	101°.4	217	1.002	16.6	0.0154	283	98

On voit que les résultats sont de trois à cinq fois supérieurs à ceux obtenus précédemment par distillation simple ou par entrainement à la vapeur d'eau. Cependant la surchauffe du liquide ne peut être mise en cause, elle a certes existé (1 à 2°) malgré l'addition de quelques grains de ponce, mais dans l'appareil de M. JAULMES (37), dans le cas de la distillation simple, elle existait également. D'ailleurs, la température de la vapeur est beaucoup plus élevée que celle du liquide qui lui a donné naissance, ce qui montre bien que cette vapeur s'est échauffée au contact de la paroi du ballon non recouverte par la solution borique.

Si nous distillons des solutions boriques saturées avec phase solide (tableau 13), les résultats obtenus sont plus intéressants, ils ne sont que de 1,5 à 2 fois plus forts que nos résultats définitifs ; cela s'explique, car la pellicule liquide en s'évaporant ne change pas de concentration, elle ne peut devenir plus riche que la principale partie de la solution, et seul, l'acide borique sec resté adhérent à la paroi est peu à peu volatilisé. Ce dernier phénomène ne peut être important puisque cet acide est solide et pulvérulent, donc les échanges de chaleur avec la paroi sont plus lents que dans le cas d'une pellicule liquide.

Tableau XIII

Résultats obtenus en employant un appareil entièrement plongé dans un thermostat liquide ($CaCl^2$ dissout)

(*Appareil décrit page* 88, *fig.* 13)

Solutions saturées avec phase solide

Température extérieure bain	Température intérieure liquide	Température intérieure vapeur	Poids de distillat recueilli	Concentration du distillat en millimoles par kilogramme	K Calculée en admettant que le titre de la solution saturée bouillante = 4.84 N	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne de maintien préalable de la solution à l'ébullition en minutes
Distillation d'une solution saturée préparée extemporanément en mettant dans le ballon 120 gr. d'acide borique sec et 210 gr. d'eau							
112°	103°.5	103°.6	24.1	27.5	0.0057	39	5
113°	103°.5	103°.8	26.5	32.3	0.0067	38	15
—	103°.8	106°.8	21.7	35.2	0.0073	45	25
—	103°.7	108°.2	29.0	36.0	0.0074	51	37
—	103°.7	109°.0	25.4	37.6	0.0078	60	52
—	103°.9	108°.8	25.7	35.7	0.0074	57	67
114°	103°.8	104°	16	31.2	0.0064	31	8
—	103°.2	106°.4	12.1	31.6	0.0065	41	15
—	103°.6	100°.2	11.90	31.6	0.0065	41	19
—	103°.6	106°.8	18.10	32.2	0.0066	44	25
—	103°.6	106°.8	19.7	32.5	0.0067	40	33
Distillation de la même solution après 4 heures d'ébullition à reflux							
114°	103°.2	104°.2	13.65	27.8	0.0057	38	258
—	103°.2	105°.6	13.80	31.4	0.0065	37	263
—	103°.2	107°.0	12.00	31.6	0.0065	41	268
—	103°.0	107°.4	19.50	32.5	0.0067	42	274
—	103°.0	107°.8	18.40	35	0.0072	44	282
Distillation d'une solution saturée préparée extemporanément (*même composition*)							
127°	103°.0	103°.0	24.30	49	0.0101	20	9
—	103°.2	103°.8	30.60	34	0.0070	16	14
128°	103°.2	104°.2	35.50	37	0.0076	24	20
132°	103°.8	120°.0	18.05	33	0.0068	24	28
Distillation d'une solution saturée préparée extemporanément (*même composition*)							
122°	103°.4	112°.6	15.10	40.6	0.0084	20	8
—	103°.4	112°.0	18.20	42.2	0.0087	16	10
—	103°.4	118°.4	35.05	38.5	0.0080	14	15
—	103°.0	109°.8	37.10	35.6	0.0074	13	20
—	103°.0	109°.8	32.6	39	0.0081	25	26

Température extérieure bain	Température intérieure liquide	Température intérieure vapeur	Poids de distillat recueilli	Concentration du distillat en millimoles par kilogramme	K Calculée en admettant que le titre de la solution saturée bouillante = 4,84 N	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Durée moyenne de maintien préalable de la solution à l'ébullition en minutes
Distillation d'une solution saturée après 4 heures d'ébullition à reflux (*même composition*)							
132°	non mesurées		18	60	0.0124	16	275
—			17.80	66.4	0.0137	16	278
—			27	62	0.0128	18	281
—			24.25	61	0.0126	20	286
—			16.5	70	0.0145	50	290
Distillation d'une solution saturée après 4 heures d'ébullition à reflux (*même composition initiale*)							
127°	103°.2	105°	39	40.5	0.0084	14	380
—	103°.1	105°	22.7	48.2	0.0099	13	383
—	103°.2	108°.4	20.7	46.2	0.0095	14	388
—	103°.1	110°	37.9	45.0	0.0093	13	390
—	102°.8	111°	26.1	48.4	0.0100	19	395
Distillation d'une solution saturée de même composition initiale et préparée extemporanément, Appareil muni d'un tampon de coton à la sortie de la vapeur, afin d'arrêter les entrainements mécaniques si il y en avait,							
128°	non mesurées (tampon de coton à la place des thermomètres		33.2	4.8	0.0010	16	5
—			17.9	15.0	0.0031	16	7
—			16.4	28.1	0.0058	17	10
—			24.7	39.6	0.0082	20	14
—			32.1	49.3	0.0102	18	19
—			41.6	66.8	0.0138	19	26

Le grave inconvénient que présente le chauffage à l'aide d'une enceinte liquide étant ainsi mis en évidence nous avons ensuite étudié *l'utilité et l'efficacité des colonnes et matériaux de remplissage pour éviter les entrainements mécaniques* (encore appelés primage en distillerie).

Y a-t-il réellement danger de primage? il est facile de le voir en distillant des solutions colorées par de la fushine. Nous avons pu nous rendre compte qu'en employant le dispositif déjà décrit page 51, ou page 55 on n'a *aucun entrainement mécanique* (voir encore ce que nous avons trouvé à ce sujet avec l'appareil à entrainement par la vapeur d'eau, où cependant, la vapeur circule très vite). Dans la distillation, les bulles sont assez grosses et donnent des vesicules relativement grosses aussi, qui n'ont aucune tendance à être entrainées par la vapeur et retombent dans le liquide ou sont projetées sur la paroi. Il suffit pour éviter le primage de ne pas placer l'ouverture par où s'échappe la vapeur, *en face* du liquide de façon à ce qu'il n'y ait aucune projection *directe* dans le réfrigérant ou dans le tube, toujours plus étroit que le col du ballon qui y conduit. Remarquons que dans le cas de la production d'un gaz au sein d'une solution par une réaction chimique, les bulles sont très petites et le primage est toujours très abondant car les vesicules liquides sont *très petites*, ainsi toutes les fois que nous avons voulu favoriser l'ébullition d'une solution acide (acétique ou sulfurique) par un dégagement chimique (en ajoutant quelques grains de zinc) nous avons obtenu des distillats très impurs. Mais ce fait, particulièrement important, ne nous concerne pas, il ne faut pas s'hypnotiser sur ce danger de primage. D'autant plus que les dispositifs généralement utilisés pour l'éviter *altèrent la composition de la vapeur*. Pour nous rendre compte de ce fait nous avons construit l'appareil ci-dessous qui diffère du précédent par la longueur du col, dans lequel nous allons disposer successivement les substances diverses utilisées pour arrêter le primage.

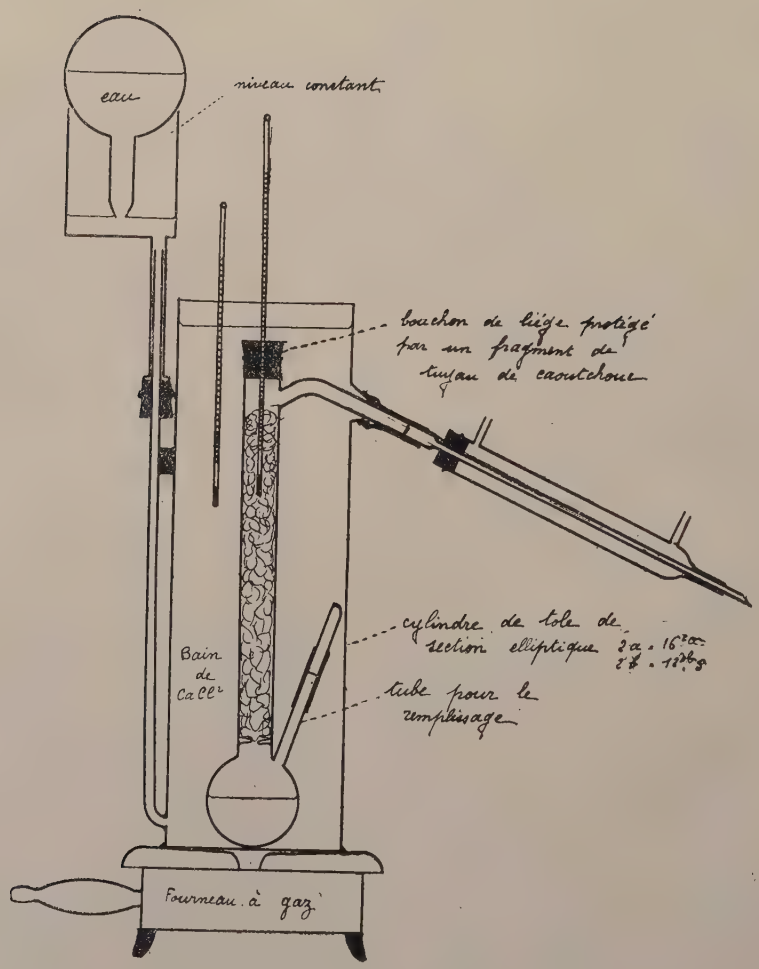

eau
niveau constant
bouchon de liège protégé par un fragment de tuyau de caoutchouc
cylindre de tôle de section elliptique
tube pour le remplissage
Bain de CaCl²
Fourneau à gaz

FIG. 14

TABLEAU XIV

RÉSULTATS OBTENUS EN EMPLOYANT UN BALLON A COL ALLONGÉ ENTIÈREMENT PLONGÉ DANS UN THERMOSTAT LIQUIDE ($CaCl^2$ DISSOUS) ET EN REMPLISSANT CE COL AVEC DES CORPS DIVERS

(*Appareil décrit page* 93, *fig.* 14)

Température extérieure du bain	Température intérieure au milieu du col du ballon	Poids du distillat recueilli	Concentration du distillat en millimoles par kilogramme	K Calculée en admettant que le titre de la solution saturée bouillante = 4.85	Durée de distillation de 100 gr. en minutes
Col du ballon vide					
116°	112°	23.1	39.1	0.0081	31
—	—	9.7	37.1	0.0077	31
—	—	8.0	36.3	0.0075	37
—	113°	13.5	38.5	0.0080	37
—	—	14.5	41.4	0.0085	34
—	—	23.3	36.7	0.0076	34
Col rempli de billes de verre de 6 m/m de diamètre sur une hauteur de 20 cm.					
116°	115°	20.7	23.3	0.0048	38
—	—	10.4	36.0	0.0074	38
—	—	7.0	30.0	0.0062	43
—	—	12.1	31.6	0.0065	41
—	—	12.5	33.3	0.0069	40
—	—	21.6	32.7	0.0067	37
Col rempli de grains de ponce (3 à 4 m/m de côté) sur une hauteur de 20 cm.					
117°	115°	50.7	8.2	0.0017	28
—	—	10.6	27.0	0.0056	28
—	—	9.0	28.8	0.0059	33
—	—	13.7	34.2	0.0071	36
—	—	14.8	38.6	0.0080	34
—	—	26.8	41.8	0.0086	30
à la fin de l'expérience la moitié supérieure de la ponce contenait 4 cc. 5 N/10 d'acide borique.					
Col rempli de coton hydrophile sur une hauteur de 20 cm.					
115°	110°	10.7	10 (dû à CO^2)	0	34
—	—	8.8	0	0	34
—	—	8.8	0	0	34
—	—	13.7	0	0	36
—	—	12.6	2.4	0.0005	40
—	—	23.6	10.1	0.0021	34

Température extérieure du bain	Température intérieure au milieu du col du ballon	Poids du distillat recueilli	Concentration du distillat en millimoles par kilogramme	K Calculée en admettant que le titre de la solution saturée bouillante = 4.85	Durée de distillation de 100 gr. en minutes
Col rempli avec des couches de			5 cm. de coton hydrophile. 10 cm. de billes de verre. 5 cm. de coton hydrophile.		
115°	98°	31.9	1.9 (dû à CO^2)	0	33
—	110°	10.0	0	0	33
—	—	11.0	0	0	27
—	—	19.8	0	0	25
—	—	15.2	0	0	33
—	—	20.6	3.8	0.0008	39
à la fin de l'expérience les billes contenaient : 0 cc. 8 N /10 d'acide borique le coton inférieur : 21 cc. 3 le coton supérieur : 6 cc. 0					
Col rempli de coton de verre sur une hauteur de 20 cm.					
117°	115°	32.2	0.9 (dû à CO^2)	0	32
		9.4	0	0	32
		11.1	0	0	27
		14.3	0	0	35
		19.0	0.5	0.0001	26
		25.3	1.2	0.0005	32
à la fin de l'expérience il se trouvait dans le coton une quantité d'acide borique égale à 23 cc. 5 N /10.					

On voit que les *billes de verre* n'altèrent que fort peu la composition de la vapeur, les *grains de ponce* l'altèrent davantage, une certaine quantité d'acide borique s'y dépose, au début, puis cette action devient bien moindre sinon nulle.

Au contraire, *le coton hydrophile* et *le coton de verre* arrêtent complètement l'acide borique qui s'y fixe énergiquement, il se produit sans aucun doute un phénomène d'absorption. On voit par là combien l'utilisation de cette substance pour « filtrer la vapeur » est à proscrire, or SKIRROW (26) et BANCHI et GIANNOTTI (23 l'ont employée plusieurs fois si ce n'est toujours. Quelle confiance pouvons-nous donc avoir en des appareils qui tendent par certains côtés à donner des résultats trop forts, et par certaines

particularités, des résultats trop faibles? La compensation des causes d'erreurs est toujours très problématique.

Il est une autre constatation de BANCHI et GIANNOTTI (23) que nous n'avons pu confirmer, c'est l'influence de l'ébullition préalable de la solution borique sur la richesse de la vapeur en acide borique. Que ce soit par entrainement à la vapeur d'eau, (tableau 7) ,par distillation simple dans un thermostat gazeux (tableau 8), par distillation simple dans un thermostat liquide (tableaux 12 et 13) nous n'avons pas pu voir une relation de cause à effet entre l'ébullition préalable et la constante de distillation, tout comme SKIRROW (26) trente ans plus tôt. Pourquoi donc MM. BANCHI et GIANNOTTI (23) ont-ils constaté qu'après une heure d'ébullition à reflux, le titre du distillat était plus faible qu'avant, et surtout, devenait constant?

Nous pensons que ce phénomène, difficilement expliquable théoriquement (page 66) n'est pas dû à un changement dans la volatilité de l'acide borique, mais à ceci : comme réfrigérant à reflux, les auteurs employèrent la colonne qui surmontait leur ballon de distillation (*fig.* 3), autour de laquelle ils envoyaient de l'eau froide, puis, au moment de la distillation, de la vapeur surchauffée, or pour éviter les entraînements mécaniques, ils plaçaient au bas de cette colonne un tampon de coton de verre. Pendant l'ébullition préalable, ce tampon s'humectait d'eau, ainsi d'ailleurs que la colonne à pointe elle-même, et gardait son humidité pendant la distillation proprement dite. Cette eau chargée en acide borique, suivant la composition de la vapeur émise au début de l'ébullition, jouait le rôle de tampon et apauvrissait la vapeur émise par la solution plus concentrée par le fait de la distillation des premières fractions. La vapeur aurait

après son passage sur ce coton mouillé, sensiblement la même composition que celle qui serait émise par la solution qui le baigne. Ce n'est là qu'une hypothèse pour expliquer ce rapport d'expériences que nous n'avons pu répéter exactement faute de données précises.

Il est un autre point sur lequel nous n'avons pu reproduire les résultats de deux de nos prédécesseurs, c'est la température d'ébullition de la solution saturée avec phase solide. D'après NASINI et AGENO (22), si on prend des précautions particulières pour éviter la surchauffe, le point d'ébullition reste fixé à 103°12 sous 760 mm. de mercure, en émettant une vapeur contenant 0 gr. 39 °/°° d'acide borique, mais si on ne prend pas ces précautions, le point d'ébullition s'élève continuellement, en même temps que la richesse en acide borique de la vapeur. A 119°-120° elle en contient 3 gr. 43 °/°° et NASINI et AGENO (22) ont cherché à expliquer ce phénomène par la transformation progressive de l'acide orthoborique en acide métaborique (cette explication nous parait d'ailleurs insuffisante et peu probable). Nous avons chauffé à l'ébullition des solutions d'acide borique, en mesurant le point d'ébullition avec un thermomètre contrôlé au 1/5e de degré. Une solution préparée avec 1.260 gr. d'acide borique et 2.750 gr. d'eau, constitue une solution non saturée à la température de l'ébullition. Par chauffage, nous avons chassé un peu de son eau, la température d'ébullition s'est élevée jusqu'à 104°6, puis la phase solide est apparue et la température s'est maintenue à 104°2 soit 1°05 plus haut que le point d'ébullition (103°12) indiqué par GERLACH (38) surchauffe légère que l'on remarque toujours (plus ou moins forte) avec tous les liquides en ébullition. Ensuite la température n'a jamais dépassé cette valeur.

De même, en opérant sur des quantités bien plus faibles de solution (voir tableaux 9 et 13) nous n'avons jamais obtenu cette élévation anormale et continue du point d'ébullition. *Nous ne niions pas son existence possible mais nous n'avons jamais pu la produire.* Pour l'obtenir il faut sans doute opérer dans certaines conditions : ébullition préalable très prolongée pour chasser tout l'air resté absorbé sur les parois de verre, on peut alors obtenir une élévation de la température du liquide au-dessus de son point d'ébullition tout comme avec l'eau pure et tous les liquides, mais un tel régime est très instable et se termine par l'apparition brusque de vapeur avec ébullition explosive. Ce n'est sans doute pas là le phénomène.

Il est évident que si on mesure le point d'ébullition de la solution avec phase solide en entretenant l'ébullition par un courant de vapeur d'eau, comme on le fait généralement pour cette mesure, on ne peut observer ce phénomène de surchauffe, c'est bien ce que nous avons constaté en traitant par un courant de vapeur d'eau une solution d'acide borique avec phase solide, le point d'ébullition n'a jamais varié d'un 1/10° de degré ; même après six heures d'ébullition elle est restée à 103°2 ± 0°1.

DÉTERMINATION DE LA VOLATILITÉ DE L'ACIDE BORIQUE SEC DANS UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE

Les auteurs italiens MM. Banchi et Giannotti (23), qui ont déjà fait ces mesures, ont utilisé un appareil que nous avons décrit (page 37). L'appareil que nous avons utilisé a été construit au laboratoire de la façon suivante : dans un bain de chlorure de calcium à niveau constant, donc à point d'ébullition constant, nous avons placé un tube de pyrex trois fois recourbé et comportant tantôt des pointes, tantôt des boules, de façon à augmenter la surface de ce barboteur. La vapeur d'eau qui circule dans les trois premières branches de ce tube est ainsi portée à la température du bain. Dans la dernière branche comportant deux boules nous avons placé environ vingt grammes d'acide borique mêlés à un poids égal de petits fragments de tubes de verre mince, de 4 mm. de diamètre et de 7 à 10 mm. de long, afin de rendre le mélange poreux. Cet acide borique a été recouvert d'une couche de 5 à 7 centimètres de hauteur de billes de verre de 4 millimètres de diamètre, ces billes de verre étant destinées à empêcher l'entraine-

ment mécanique de menus fragments d'acide borique sec par le courant de vapeur d'eau, ces billes n'altérant pas la vapeur comme le font la ponce en grain ou le coton de verre. Nous nous sommes rendus compte de l'efficacité de ce dernier dispositif, en garnissant le barboteur, dans un premier essai, avec de l'oxyde de fer pulvérulent, l'entrainement de cette poudre n'a pas été appréciable. Le réservoir d'un thermomètre au 1/5° de degré a été plongé dans cette masse de billes, il se trouve ainsi, dans une certaine mesure, isolé thermiquement du bain, et indique donc la température de la vapeur à la sortie du barboteur. La vapeur s'échappe ensuite vers l'extérieur en traversant la paroi du bain par une ouverture latérale qui y est pratiquée. Le joint est rendu hermétique par un fragment de tube de caoutchouc fortement ligaturé ; à sa sortie la vapeur entre dans un réfrigérant.

Nous avons constaté à la fin de chaque expérience, le dépôt d'une certaine quantité d'acide borique cristallisé dans le tube d'échappement de la vapeur à l'endroit où celui-ci traverse la paroi du bain-marie. Cette condensation d'acide borique est aisément explicable. La vapeur d'eau saturée d'acide borique à une température nettement supérieure à 100°, se refroidit quelque peu dès que le tube qui la conduit n'est plus plongé dans le bain de chlorure de calcium. L'acide borique est alors en état de sursaturation dans la vapeur et se condense partiellement. Comme la vapeur est encore sèche, cet acide borique qui est un solide ne peut s'écouler. Pour éviter cet inconvénient nous avons rapproché le plus possible le réfrigérant du bain-marie, de façon à ce que la vapeur soit refroidie d'une manière brusque, et que l'acide borique condensé soit entrainé avec l'eau condensée. Nous ne sommes pas arrivés à obtenir la réalisation complète de cette condition lorsque le bain est à la haute température de 120° et au-dessus, mais par ce procédé nous avons pu diminuer la quantité d'acide borique ainsi condensé. D'ailleurs, après chaque expérience nous avons pu dissoudre la totalité de cet acide borique et le doser. En ajoutant cette quantité, à la quantité d'acide trouvée dans le distillat, nous avons la totalité de c ide qui était contenu dans la vapeur. Nous n'avons, d'ailleurs

jamais constaté le dépôt d'une quantité d'acide borique supérieure au 1/20e de la quantité totale d'acide borique distillé. On doit se demander si dans ce trajet sans doute sinueux offert

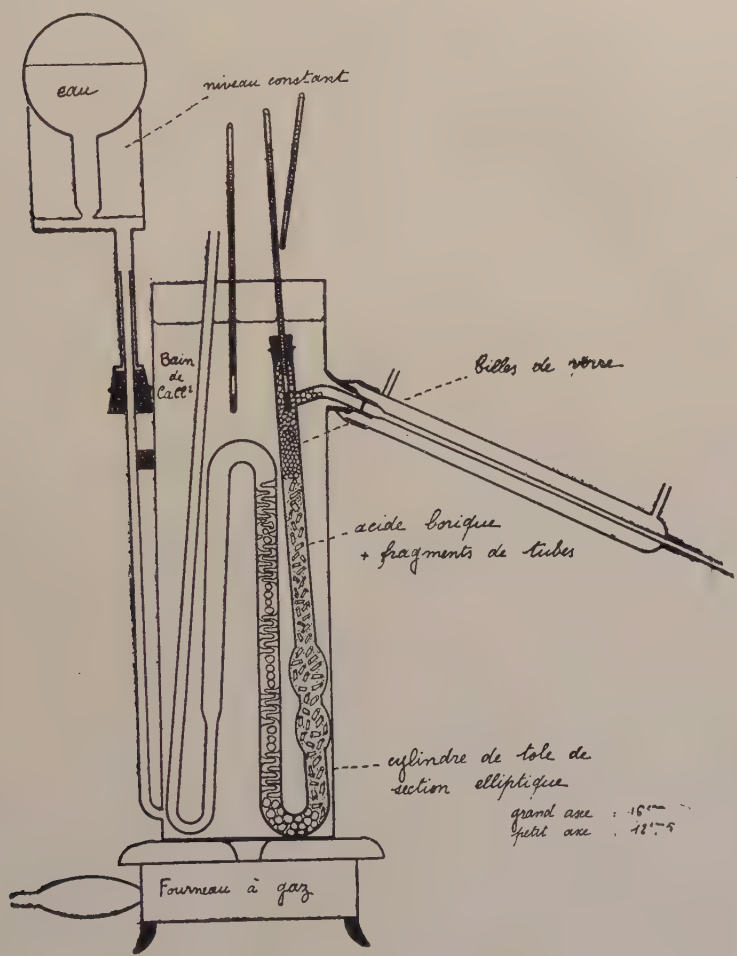


FIG. 15

à la vapeur dans le barboteur, celle-ci atteint réellement la température du bain et se sature d'une façon complète, en acide borique. On peut se rendre facilement compte de la réalisation de la première de ces conditions en comparant les températures

indiquées par les thermomètres placés l'un dans le bain, l'autre à la sortie de la vapeur ; ces températures ont toujours été identiques, aux erreurs de lecture près, ce qui n'est pas surprenant, eu égard, à la grandeur du barboteur et à la faible chaleur spécifique des vapeurs.

Nous pensons aussi avoir obtenu l'état de saturation de la vapeur, parce que la composition de cette vapeur était indépendante de la vitesse de son passage, cette dernière variant du simple au quintuple. Cette non saturation n'apparaissait que pour des vitesses de passage de la vapeur* plus grandes que celles que nous avions utilisées dans nos expériences définitives.

Cette dernière observation prouve en même temps l'absence de primage, qui varie, évidemment, avec la vitesse du courant de vapeur.

Nous avons eu à trois ou quatre reprises (surtout à l'opération 9) des variations brusques et curieuses de la teneur en acide borique du distillat ; nous pensons que cela est dû au détachement accidentel d'une partie du dépôt d'acide borique sec produit dans le tube de sortie de la vapeur, et qui s'est mélangé au liquide condensé ; en prenant la moyenne, on élimine cette cause d'erreur ainsi que le montre la comparaison des opérations 8 et 9. Pour faire cette moyenne nous avons additionné les poids des fractions, les quantités d'acide borique distillées augmentées le cas échéant de la quantité d'acide borique déposé à la sortie du tube, le rapport de ces deux sommes nous a fourni la valeur moyenne du titre de la vapeur en acide borique pendant toute la durée de l'entrainement et ce nombre a été inscrit en caractères gras dans le tableau 15, de même que la température moyenne de la vapeur à la sortie du barboteur pendant toute cette durée.

* Correspondant à une durée de passage de la vapeur de **6** minutes pour **100** gr. de vapeur.

Tableau XV

Entrainement de l'acide borique sec par la vapeur d'eau

Appareil décrit à la page 101-103, *fig.* 15.

N°	Température de la vapeur (corrigée) ± 0°.2		Poids de vapeur utilisé	Acide borique entrainé en centimètres cubes de soude N/10	Titre de la vapeur saturée d'acide borique en millimoles par kilogramme	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes
1	104°.4	Moyenne 104.4	46.1	12.8	27.8	10.8
	104°.4		29.2	8.5	29.1	17.2
	104°.4		21.7	6.5	92.9	36.3
	104°.4		20.6	6.0	29.2	40
	Sommes		**117.6**	**33.8**	**28.8**	
2	107°.8	Moyenne 107°.8	32.5	12.0	37.0	9.3
	107°.8		37.6	13.2	35.2	13.5
	107°.8		30.1	11.1	37.0	27.7
	107°.8		18.1	6.8	37.6	44.4
	107°.8		17.1	6.4	37.4	47.0
	107°.8		13.9	5.3	38.1	57.0
	107°.8		10.4	3.8	36.5	100.0
	Sommes		**159.7**	**58.6**	**36.6**	
3	113°.5	Moyenne 113°.5	28.1	16.9	60.2	17.8
	113°.5		15.9	9.5	59.7	31.2
	113°.5		11.7	7.0	59.8	41.6
	113°.5		3.8	2.5	65.8	200
	113°.5		12.6	7.1	56.2	66.6
	113°.5		28.6	16.9	59.2	17.8
	Sommes		**100.7**	**59.9**	**59.5**	
4	114°.3	Moyenne 114°.8	27.6	17.1	62.0	17.9
	114°.3		25.2	15.5	61.4	20.0
	114°.6		23.5	14.3	60.9	21.7
	114°.6		22.3	13.6	61.0	22.7
	114°.6		24.8	15.3	61.7	20.0
	114°.7		7.6	5.5	72.4	100
	115°3.		12.5	7.5	60.0	66.6
	115°.3		16.4	10.6	64.7	62.5
	115°.3		9.7	6.2	64.0	200
	115°.3		25.4	15.1	59.5	60
	Sommes		**195.0**	**120.7**	**61.8**	
5	119°.6	Moyenne 120°.1	31.4	28.9	92.0	9.6
	119°.8		38.7	35.0	91.5	12.9
	120°.1		26.0	25.0	96.1	19.2
	120°.3		11.9	11.8	99.9	41.2
	120°.3		13.7	11.0	80.2	57.1
	120°.2		21.0	18.2	86.7	38.0
	Sommes		**142.6**	**129.9**	**91.0**	

N°	Température de la vapeur (corrigée) ± 0°.2		Poids de vapeur utilisé	Acide borique entrainé en centimètres cubes de soude N/10	Titre de la vapeur saturée d'acide borique en millimoles par kilogramme	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes
6	120°.6	Moyenne 120°.4	36.5	33.0	90.5	8.3
	120°.6		38.9	36.0	92.5	12.8
	120°.2		24.0	24.8	103.3	20.8
	120°.4		19.2	19.6	102.0	26.3
	120°.4		19.9	18.3	92.0	40
	120°.4		16.4	13.8	84.1	50
	120°.4		6.2	5.2	84.0	166
	Sommes		**161.1**	**150.7**	**93.4**	
7	124°.2	Moyenne 124°.1	31.2	39.0	125	9.6
	124°.2		34.7	44.0	127	8.5
	124°.2		45.7	57.0	125	10.8
	124°.2		35.9	45.0	125	13.8
	124°.2		28.4	36.0	127	17.8
	124°.2		39.4	50.0	127	20.5
	124°.2		14.0	18.0	129	57.1
			Déposé dans le tube de sortie	9.6		
	Sommes		**229.3**	**298.6**	**130**	
8	127°.8	Moyenne 129°.7	18.9	32.0	169	15.8
	129°.1		27.7	48.0	173	10.7
	129°.3		23.7	42.0	177	12.5
	129°.3		24.2	52.0	178	17.2
	129°.8		25.1	43.0	171	20.0
	131°.0		21.2	38.0	179	38.0
	130°.8		30.0	5.5	183	333
			Déposé dans le tube de sortie	12.0		
	Sommes		**148.8**	**272.5**	**183**	
9	130°.4	Moyenne 130°.2	22.9	37.0	162	13
	130°.2		22.1	38.0	172	13.6
	130°.2		23.6	43.0	182	21.7
	130°.2		12.3	25.0	203	41.6
	130°.2		10.5	20.0	190	80
	130°.2		33.2	38.0	114	22.3
	130°.2		14.7	38.0	258	66.6
	130°.2		10.8	18.0	167	90.9
			Déposé dans le tube de sortie	20.0		
	Sommes		**150.1**	**277.0**	**184.5**	

L'acide borique restant dans le barboteur après les opérations 1, 2, 3, 6, et 8 a été analysé, c'est-à-dire que 0 gr. 100 en ont été prélevés et titrés de la manière habituelle en présence de glycérine. Dans ces prises d'essai nous avons trouvé 100 % ± 2 d'acide orthoborique $B(OH)^3$, il ne peut en être autrement étant donnée la tension de vapeur d'eau de cet acide. Cette détermination a été faite par LESCŒUR (35) en 1890. A 100° la pression partielle est de 60 mm. de mercure et de 242 mm. à 128 °. GILBERT et LÉVI (36) ont déterminé plus récemment (en 1929) cette tension de vapeur, se traduisant par la transformation de l'acide orthoborique en acide métaborique.

T	65°	75°	80°	89°5	99°5	109°5	119°5	129°	139°	144°	146°
p	1,75	18,8	21,5	34,5	62	106	174	282	462	571	646

Etant donné que pendant un entrainement par la vapeur d'eau sous la pression ordinaire, la pression partielle de l'eau est sensiblement égale à 760 mm. de mercure (puisque pendant l'entrainement la teneur en acide borique de la vapeur est très faible, la pression partielle de l'acide borique est $\frac{0,184}{55} = 0,0033$ atmosphère soit 2 mm., 5 à 130°2) il ne peut donc y avoir déshydratation de l'acide orthoborique pendant cet entrainement tant que la température n'est pas supérieure à 140-150°, température pour laquelle la tension partielle de vapeur d'eau de l'acide borique devient égale à la pression atmosphérique. Si on avait garni le barboteur avec de l'acide métaborique, ce dernier se serait même hydraté de façon à être transformé en acide orthoborique.

Dans ce graphique nous avons représenté les variations de la teneur en acide borique de la vapeur en fonction de la température. Il ne peut exister une vapeur eau-acide borique dont le point figuratif soit au-dessus de cette courbe. Nous avons tracé sur ce même dessin la ligne représentative de la composition de la vapeur émise par les solutions d'acide borique. Son tracé est

quelque peu imprécis, car la mesure de la température d'ébullition d'une solution distillante est toujours entachée d'une légère erreur dûe à la surchauffe inévitable qui atteint quelquefois un

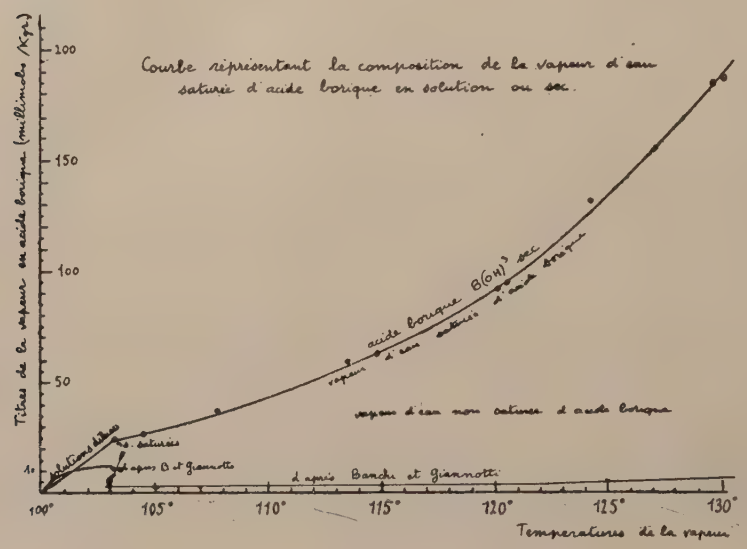


FIG. 16

degré (voir page 98). D'ailleurs les mesures principales ont été faites pour les solutions à l'aide de l'appareil à entrainement dans lequel il n'y a pas de surchauffe mais où la mesure de la température est impossible. Nous avons donc admis que la température de la vapeur était proportionnelle à la concentration, hypothèse non déraisonnable puisque γ est sensiblement constant. Ce qu'il y a de *remarquable en tout cas et qui a été expérimentalement constaté* (pages 81 et 82) c'est que la composition de la vapeur émise par une solution saturée avec phase solide à la température de 104° ± 0,2 pour la solution (au lieu de 103°2 par suite de la surchauffe) et 103°2 étant la température de la vapeur, était de 25 millimoles par kilogramme, point qui se trouve dans le prolongement de la courbe obtenue par entrainement de l'acide borique sec dans un courant de vapeur d'eau. La courbe présente évidemment un point anguleux, mais *ces*

deux courbes concourent au même point, cela prouve que la volatilité de l'acide borique n'est pas changée par la présence de l'eau, il n'y a pas, par conséquent de changement de constitution moléculaire lorsque l'on passe de la solution à l'acide borique sec, or ce dernier est uniquement de l'acide orthoborique $B(OH)^3$, d'autre part nous avons démontré qu'en solution l'acide borique était sous la même forme moléculaire quelle que soit la concentration, donc nous pouvons affirmer que l'*acide borique est, en solution, aux alentours de* 100° *tout au moins, sous la forme* $B(OH)^3$ *et uniquement sous cette forme, et que cette forme est volatile*, la production de solvates $B(OH)^3$, nH^2O étant improbable. C'est là un résultat fort important qui répond à la question posée par SKIRROW (26), NASINI et AGENO (22), BANCHI et GIANNOTTI (23) etc., et qui était restée sans réponse nette ; sous quelle forme l'acide borique est-il volatil? Ce caractère de volatilité de l'acide borique est en effet des plus singuliers ; l'anhydride borique B^2O^3 n'est volatil qu'à haute température : à 1.300° seulement, il commence à se volatiliser peu à peu, tandis que l'acide borique est volatil même au-dessous de 100° pourvu qu'il soit sous forme de $B(OH)^3$. Or, les anhydrides sont habituellement plus volatils que les acides qui en dérivent : cette règle est vraie pour Cl^2O, Cl^2O^7, SO^3, N^2O^5, P^2O^5 et elle ne peut être expliquée parce que les acides qui en dérivent sont forts donc ionisables puisque les acides ne sont ionisés qu'en solution aqueuse.

Curieuse est également la comparaison entre la volatilité de l'acide borique et de ses éthers. Il pourrait sembler au premier abord que l'acide orthoborique doive être plus volatil que ses éthers dont la molécule est plus lourde ainsi que nous le voyons indiqué dans le Traité de Chimie minérale de COPAUX et PERPÉROT, tome II, page 21. Ces auteurs en déduisent que l'acide borique doit être polymérisé à l'état solide, mais cet argument est insuffisant, sans doute dans une série d'homologues différents les uns des autres par un nombre croissant de substitutions d'hydrogène de la chaine hydrocarbonée par le radical CH^3, *les homologues inférieurs sont toujours plus volatils que les homologues*

supérieurs, de même *les éthers des acides non oxygénés*, par exemple les chlorures, bromures, iodures, sulfures, cyanures de méthyle ou d'éthyle sont *moins volatils que les acides* chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique, mais *les éthers méthyliques et éthyliques des acides oxygénés sont plus volatils que ces acides eux-mêmes*, par exemple les formiates, oxalates, butyrates, salicylates, nitrates, arseniates, sulfates de méthyle et d'éthyle sont bien plus volatils que les acides correspondants, et les acides oxalique, nitrique, arsénique et sulfurique ne sont pas polymérisés ; l'argument de COPAUX et PERPÉROT est donc insuffisant et nous prouvons que leur conclusion est erronée, puisque nous n'avons pu montrer, par la comparaison de la volatilité de l'acide borique en solution et à l'état solide, que l'acide borique sec n'est pas plus polymérisé qu'en solution aqueuse.

L'acide orthoborique est volatil, mais l'acide métaborique l'est-il plus ou moins que l'acide normal? à priori la molécule BO^2H étant moins lourde que $B(OH)^3$, on est tenté de décerner à la molécule la plus légère la volatilité la plus grande, mais cela n'est pas une raison suffisante, et de plus on ne sait si la formule de l'acide métaborique n'est pas $(BO^2H)^2$, auquel cas la molécule serait plus lourde que $B(OH)^3$, et cette hypothèse est en concordance avec la conclusion des mesures électriques de WALDEN (31) effectuées sur des solutions de métaborates de sodium.

Toutes les hypothèses ne valent pas une bonne expérience pour affirmer un fait. Mais une seule expérience n'est pas suffisante pour avoir une certitude. Aussi l'essai que nous avons effectué et décrit ci-après n'est pas suffisant et devra être repris, il est donné sous certaines réserves.

Nous avons garni le barboteur avec de l'acide métaborique et nous l'avons fait traverser par un courant d'air (185 l,7 à 18°). Le bain où est plongé le barboteur est à 129°, la quantité d'acide distillé a été de 24,5 N/10 ce qui, comparé à la richesse de la vapeur d'eau ayant passé sur de l'acide orthoborique à la même

température (mesuré sur la courbe) conduit à admettre pour l'acide métaborique une volatilité 9,4 fois moindre que pour l'acide orthoborique. Mais, un doute subsiste sur ce résultat, l'acide restant dans le barboteur contenait 97 % d'acide borique (exprimé en acide métaborique) il contenait donc encore un peu d'acide orthoborique. Pour étudier plus complètement et plus exactement le problème, il conviendrait de prolonger la courbe au delà de 130°, en faisant plusieurs déterminations à des températures variant de 130 à 200°, la courbe présentera des points anguleux à chaque changement dans la composition de l'acide borique contenu dans le barboteur, ce qui permettra de suivre la deshydratation de l'acide borique et de mesurer la volatilité de ces divers acides boriques.

Nous avons représenté sur la courbe les résultats obtenus dans la même mesure par MM. BANCHI et GIANNOTTI (23) * (trait inférieur), on ne peut manquer d'être stupéfaits de l'énorme différence entre nos résultats et ceux de nos prédécesseurs. A quoi cela tient-il? Ou bien nos résultats sont faux par excès, ou bien ceux des auteurs italiens sont erronés par défaut. La seule cause d'erreur par excès possible, est l'entrainement mécanique de parcelles solides d'acide borique : nous pensons ne pas avoir commis semblable faute, en effet nous avons vu qu'une poudre très fine, du sesquioxyde de fer, mise à la place de l'acide borique dans le barboteur, n'a pas été entrainée, grâce aux billes de verre placées à la sortie, d'autre part, le titre de l'acide borique dans la vapeur a été *à peu près indépendant de la vitesse de la vapeur.* S'il y avait primage, on aurait un entrainement massif pour de grandes vitesses de passage de la vapeur, tandis que pour de très faibles vitesses cet entrainement serait nul ou beaucoup plus faible. Même quand le passage de la vapeur est très lent (200 minutes pour 100 gr.) le titre de l'acide borique dans la vapeur *a une valeur bien supérieure* a celle indiquée par MM. BANCHI et GIANNOTTI (23). Ces auteurs, au contraire, ont eu

* Nous les avons aussi notés dans notre tableau VII de la page 43.

soin — afin d'avoir des résultats constants, disent-ils — de faire passer la vapeur à *une vitesse constante* (25 cm^3 en 30 minutes, soit 120 minutes pour 100 gr.). Au surplus, il y a de nombreuses raisons pour diminuer la teneur de la vapeur en acide borique. Les auteurs italiens ont placé sur le trajet de la vapeur, un tube contenant des grains de ponce, ce corps, nous l'avons vu, adsorbe de l'acide borique, mais cette raison est insuffisante, car après un certain temps de fonctionnement, la ponce étant saturée, l'acide borique passerait, comme si la ponce n'adsorbait pas l'acide borique. La vraie raison à notre avis, doit être la condensation partielle de la vapeur dans les tubes, entre la sortie du bain, et l'entrée du réfrigérant. Une *très légère* diminution de température suffit pour amener *le dépôt d'une certaine quantité* d'acide borique, nous l'avons vu (page 102), le tube sortant du bain étant plongé dans l'air, il subit sûrement un certain refroidissement très appréciable puisque la chaleur spécifique de la vapeur d'eau, n'est pas très élevée. Nous savons par expérience que le bain étant porté à une très haute température, la vapeur dès sa sortie, devient très rapidement saturante, c'est-à-dire se refroidit jusqu'à 100° et reste à cette température, étant donnée la chaleur élevée de vaporisation de l'eau. Nous sommes surpris que nos prédécesseurs n'aient pas porté plus d'attention à ce fait.

CONCLUSION

Après avoir fait l'étude bibliographique de notre sujet, nous nous sommes rendu compte que toutes les publications se contredisaient et que même, dans certaines d'entr'elles, on trouvait de curieuses constatations qui semblaient attribuer à l'acide borique d'étranges propriétés. Notre étude préliminaire a consisté à étudier avec précision le dosage volumétrique de l'acide borique en présence de mannite et de glycérine, et nous avons établi les conditions minima qui doivent être remplis pour obtenir un titrage exact.

Nous avons ensuite déterminé la volatilité de l'acide borique en solution aqueuse, la concentration de l'acide dans la vapeur est égale au 36 /10.000 ± 2 /10.000 de la concentration de l'acide dans le liquide, quelle que soit cette dernière. On voit que cette volatilité est faible, elle est environ deux fois moindre que celle de l'acide lactique pour lequel ce rapport s'élève à 75 /10.000 ± 5 /10.000.

Après avoir vérifié par distillation simple la valeur de cette constante, en particulier pour les solutions saturées avec phase solide, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence les raisons qui doivent être invoquées pour expliquer les divergences

entre les résultats obtenus par nos prédécesseurs et nous avons pu mettre en lumière quelques causes d'erreur qui, bien à tort, ont été négligées par nos devanciers, telles que : utilisation d'un bain pour chauffer le ballon de distillation, filtration de la vapeur sur un tampon de coton de verre et même condensation partielle de la vapeur.

Cette dernière cause d'erreur nous a paru suffisante pour expliquer, en particulier, l'énorme écart entre les résultats que nous avons obtenus lors de l'entrainement de l'acide borique sec par un courant de vapeur d'eau surchauffée, et ceux qui ont été publiés par MM. Banchi et Giannotti (23).

Nous n'avons pas remarqué ,comme ces derniers, que l'ébullition préalable changeat la volatilité de l'acide borique en solution, ni, comme Nasini et Ageno (22), l'élévation anormale et inexplicable du point d'ébullition des solutions saturées en présence de la phase solide.

En conséquence de toutes nos observations, nous pensons que l'acide borique existe en solution uniquement sous la forme d'acide orthoborique, forme la plus volatile. De même ,en présence de vapeur d'eau surchauffée, l'acide borique reste sous la forme $B(OH)^3$ jusqu'à la plus haute température que nous ayons expérimentée, 130°. Contrairement à celles de nos prédécesseurs, nos conclusions s'accordent bien avec les données ébulliométriques, tonométriques, cryoscopiques et le coefficient de partage entre l'eau et l'alcool amylique (voir page 44) de même qu'avec les résultats de la mesure de la tension de vapeur d'eau de l'acide borique de Lescœur (35) et Gilbert et Lévi (36).

Si nous sommes loin d'avoir épuisé notre sujet, nous pensons avoir quelque peu précisé cette si curieuse et importante propriété de l'acide borique d'être volatilisé avec la vapeur d'eau et montré que rien d'anormal n'apparait dans cette propriété.

BIBLIOGRAPHIE

ABEGG (33), Zeit. physik. Chem. 57 530 1907.
Zeit. anorg. Chem. 35 129 1903.

ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER (29) Beritche 58 p. 1734.

ARRHÉNIUS (42) Zeit. physik. Chem. 2 495 1888.

ASHMAN (5) (d'après CONGDON et ROSSO) Chemical neWs 129 p. 219.

AUERBACH (34) Zeit. anorg. Chem. 37 353 1903.

BANCHI G. et GIANNOTTI M. (23) Annali di Chimica applicata juillet 1930.

BECHMANN (38) Zeit. physik. Chem. 8, 227, 1891 ; 21, 254, 1896 40, 153, 1902.

BERTRAND et AGULHON (9) Revue de Chimie analytique 18, 1910, p. 45.

CARNIELLI (21) Gazetta Chimica italiana 31 (1), 1901, p. 544.

COPEAUX (16), Revue de Chimie analytique 7, 1899, p. 51.

CRIBB et ARNAUD (8) The analyst 1906, p. 147.
r. Chim. anal. 14, 1906, p. 267.

DITTE (1) Bulletin de la société chimique 24, 1875, p. 287.

DUNSTAN (14) (d'après CONGDON et ROSSO) Chemical news 129, p. 219.

ENGEL (18) Bulletin de la société chimique 45, 1886, p. 326.

FÖHR (20) (d'après CARNIELLI) Gazetta Chimica italiana 31 (1), p. 544.

GERLACH (38) Zeits. f. anal. Chem. 26, 413, 1887.

GILBERT et LÉVI (36) Chem. soc. 1929, p. 527.
Bull. soc. chim. 46, 1929, p. 1309.
GOOCH (3) (d'après CONGDON et ROSSO) Chemical news 129, p. 219.
GUYARD (17) Bulletin de la société chimique 40, 1883, p. 422.
HEDEBRAND (7) Zeit. f. Unt-d-Nahr-u-Genuss 1902.
Revue de Chimie analytique 10, 1902, p. 186.
JAULMES (37) Thèse de Doctorat es-sciences Montpellier 1932.
JORGENSEN (13) Revue de chimie analytique 8, 1900, p. 64.
KAHLENBERG et SCHREINER (32) J. phys. Chem. 5, 378, 1910.
KLEIN (12) Bulletin de la société chimique 29, 1878, p. 198.
LANDSBERGER (38) Zeits. anorg. Chem. 17, 450, 1898.
LESCŒUR (35) Annales de Chimie et de physique 6me série, 1890, p. 42.
MELLON et MORIS (19) Bulletin de la société chimique 1924, 36(1), p. 1088.
MENZIES (41) Zeitsch. physik. Chem. 76, 238, 1911.
MOISSAN (4) Bulletin de la société chimique 21, 1899, p. 90.
MOURREU (28) Bulletin de la société chimique 5, 1908, p. 259.
NASINI et AGENO (22) Atti della Reale Accademia dei Lincei 21, 2, 1912, p. 125.
(22bis) Atti. d. R. Acc. 42, 1927, p. 325.
ROBIN (10) Annales de chimie analytique 21, 1913, p. 428.
SCHAFFGOTSH (24) Pogg. Ann. 107, 1859, p. 427.
SCHLUMBERGER (6) Bulletin de la société chimique 5, 1866, p. 194.
SKIRROW (26) Zeitschüff für physikalische chemie 37, 1901, p. 84.
SMITH (11) Chemical news 46, p. 286.
Bulletin de la société chimique 39, 1883, p. 682.
TAMMAN (40) Mém. Acad. Pétersb. 35, 1.389, 1887.
TCIJEWSKI (25) Arch. ph. nat. de Genève 12, 1884.
Bulletin de la société chimique 42, 324, 1884.
THOMSON (15) Annales de Chimie Physique, 839, 1893.
WALDEN (31) Z. physik. Chem. 1, 548, 1887.
ZAWIDZKY (27) Z. für. phys. chem. 35, 1900, p. 129.

TABLE DES MATIÈRES

Avant Propos.

Introduction.

CHAPITRE I — Le Dosage de l'acide borique.

CHAPITRE II — Exposé comparatif des travaux antérieurs.

CHAPITRE III — Méthodes expérimentales pour la détermination de la volatilité de l'acide borique en solution aqueuse.

CHAPITRE IV — Résultats numériques et discussion de ces résultats.

CHAPITRE V — Confrontation de nos résultats à ceux de nos prédécesseurs.

CHAPITRE VI — Détermination de la volatilité de l'acide borique sec dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Conclusion.

Bibliographie.